

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-520380

(P2001-520380A)

(43) 公表日 平成13年10月30日 (2001. 10. 30)

(51) Int.Cl.

G 0 1 N 33/00

識別記号

F I

G 0 1 N 33/00

特許庁 (参考)

D

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 68 頁)

(21) 出願番号 特願2000-516226(P2000-516226)  
(86) (22) 出願日 平成10年10月8日 (1998. 10. 8)  
(85) 翻訳文提出日 平成12年4月10日 (2000. 4. 10)  
(86) 国際出願番号 P C T / G B 9 8 / 0 3 0 2 3  
(87) 国際公開番号 W O 9 9 / 1 9 7 2 4  
(87) 国際公開日 平成11年4月22日 (1999. 4. 22)  
(31) 優先権主張番号 0 8 / 9 4 9 , 2 0 3  
(32) 優先日 平成9年10月10日 (1997. 10. 10)  
(33) 優先権主張国 米国 (U S)  
(31) 優先権主張番号 9 8 0 7 8 3 6 . 3  
(32) 優先日 平成10年4月14日 (1998. 4. 14)  
(33) 優先権主張国 イギリス (G B)

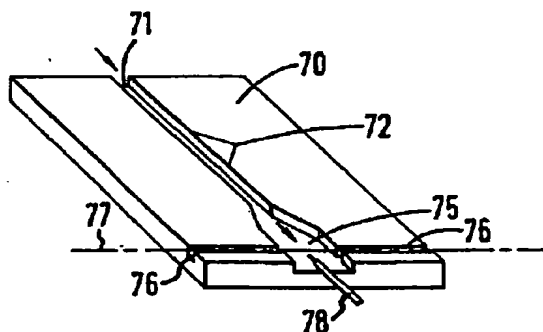
(71) 出願人 ビービー ケミカルズ リミテッド  
BP CHEMICALS LIMITED  
イギリス国、イーシー 2 エム 7 ビーエ  
イ、ロンドン、フィンズバリー サーカス  
1 番、ブリタニック ハウス  
(74) 代理人 弁理士 浜田 治雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒評価のための触媒ライブラリの照射活性化およびスクリーニング並びにそのための反応器

#### (57) 【要約】

アドレスする試験部位を備えた触媒ライブラリの活性および選択性の迅速スクリーニングは、潜在的触媒を試験部位にて反応体流と接触させて、アドレス可能な試験部位にて生成物ブルームを形成させることにより達成される。生成物ブルームは、特定フォトイオンおよびフォトエレクトロンの形成を促進するエネルギーレベルの照射線を通過させてスクリーニングされ、微小電極収集により各アドレスする試験部位に近接して現場で検出される。生成物ブルームは列毎にスクリーニングすることができ、或いは全触媒ライブラリから放出される全生成物ブルームを同時にスクリーニングすることもできる。照射活性化スクリーニングに適する反応器および微小反応器についても開示する。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 触媒特性につき潜在的触媒ライブラリを迅速スクリーニングする方法において、複数のアドレスしうる試験部位にて潜在的触媒を有する潜在的触媒ライブラリを形成させ；前記複数のアドレスしうる部位にて反応ガスを前記潜在的触媒と接触させ；前記アドレスしうる部位にて反応生成物のガスブルームをスクリーニングし、前記スクリーニングは特定イオンと電子とを含む賦活生成物を形成させるのに十分なエネルギーレベルの少なくとも1種の照射光線を通過させると共に実時間にて前記形成イオンもしくは電子を微小電極収集により前記アドレスしうる部位に近接して現場で検出することを特徴とする潜在的触媒ライブラリの迅速スクリーニング方法。

**【請求項2】** 前記反応生成物を少なくとも1種のエネルギー光線と接触させて断片娘細胞を形成させると共に、前記スクリーニングおよび前記検出を前記断片化娘生成物につき行うことをさらに含む請求項1に記載の方法。

**【請求項3】** 前記スクリーニングをパルス化された調整自在なレーザー光線で行う請求項1または2に記載の方法。

**【請求項4】** 娘断片化生成物を形成する前記エネルギー光線がパルス化レーザー光線である請求項2または3に記載の方法。

**【請求項5】** レーザ光線が約150ナノメートル（nm）～約700nmの範囲を網羅する波長を有する請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項6】** 不活性基板本体と、前記基板本体の一方の側における第1開口部から前記基板本体の反対側における第2開口部まで延びる反応器通路と、前記反応器通路の中央部分に位置して反応体と触媒との接触を反応帯域にて可能にする前記反応帯域と、前記反応帯域から延びて反応体供給通路として作用する前記反応器通路の反応体帯域と、前記反応帯域から前記第2開口部まで延びて生成物出口通路として作用する前記反応器通路の生成物帯域とを備え；照射線通路が前記基板本体を前記生成物帯域に対し実質的に垂直に延びてこれに交差し、前記照射線通路が照射線アクセス窓を備えて照射線を通過させると共に前記生成物帯域から前記照射線通路を流体隔離し、さらに前記照射線通路と前記生成物帯域との交差点近くで前記生成物帯域内に微小電極を備えることを特徴とする反応生成

物を照射活性化スクリーニングするための微小反応器。

【請求項7】 前記反応帯域が、前記反応体帯域と比較して実質的に均一な断面領域を有する請求項6に記載の微小反応器。

【請求項8】 前記反応帯域が、前記反応体帯域と比較して実質的に拡大した断面領域を有する請求項6または7に記載の微小反応器。

【請求項9】 前記微小反応器が、前記基板本体に結合された不活性カバウェアをさらに備えて前記反応器通路および前記照射線通路を包封する請求項6～8のいずれか一項に記載の微小反応器。

【請求項10】 前記微小反応器が前記反応帯域内にバッフル構造をさらに備える請求項6～9のいずれか一項に記載の微小反応器。

【請求項11】 前記反応帯域が触媒を内蔵する請求項6～10のいずれか一項に記載の微小反応器。

【請求項12】 前記反応帯域が薄膜形態または粉末形態にて触媒を内蔵する請求項6～11のいずれか一項に記載の微小反応器。

【請求項13】 各微小反応器の前記照射線通路が隣接微小反応器の照射線通路と整列する、単一の基板本体における請求項6～12のいずれか一項に記載の微小反応器の平行列。

【請求項14】 前記反応体通路の前記反応体帯域が、前記基板本体における前記第1開口部に隣接すると共に各反応帯域と流体連通する前記反応体通路の小反応体供給部分と流体連通する拡大反応体マニホールド帯域を備える請求項13に記載の微小反応器の平行列。

【請求項15】 各反応帯域が、前記反応体帯域と比較して実質的に均一な断面領域を有する請求項13または14に記載の微小反応器の平行列。

【請求項16】 前記反応帯域が、前記反応体帯域と比較して実質的に拡大した断面領域を有する請求項13～15のいずれか一項に記載の微小反応器の平行列。

【請求項17】 前記列が、この列における各微小反応器の温度および流動を個々に制御する温度および流動制御手段をさらに備える請求項13～16のいずれか一項に記載の微小反応器の平行列。

【請求項18】 前記列が電力を前記微小電極に供給する電力供給部と、前記生成物帯域を通過する照射により形成されたイオンもしくは電子を検出する検出器と、前記微小反応器の列における特定生成物帯域にて前記イオンもしくは電子を検出するセクタとをさらに備える請求項13～17のいずれか一項に記載の微小反応器の平行列。

【請求項19】 各微小反応器における前記微小電極が前記反応器通路における前記生成物帯域の壁部に取り付けられまたは埋設される請求項13～18のいずれか一項に記載の微小反応器の平行列。

【請求項20】 前記列が列の周囲に嵌合する着脱自在なフレームをさらに備え、前記微小反応器の列が各微小電極からの検出シグナルに電力を供給する内部配線を有し、前記列の内部配線が前記フレームにおける内部配線と電気連通を有して、電力供給部および前記検出シグナルを測定する測定器具に接続される請求項19に記載の微小反応器の平行列。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、不均質および均質触媒ライブラリの活性および選択性の迅速スクリーニングに関するものである。本発明は、触媒ライブラリにおける全触媒部位から選択的共鳴増強マルチフォトンイオン化(REMPI)により気体、液体もしくは固体の生成物を同時にスクリーニングする。

## 【0002】

関連技術における固体および液体触媒の説明は広範な種類の薬品および燃料の製造にて用いられ、このようにして経済上および高度の生活標準に顕著に貢献する。さらに触媒はたとえば内燃機関の触媒コンバータにて重要な環境上の利点をも与える。しかしながら、その重要性および広範な利用性にも拘わらず、新規かつ改善された触媒の開発は困難かつかなり予想しがたい試行錯誤の過程であり続ける。従来、個々の触媒は広範な種類の面倒かつ時間浪費する方法を用いて作成され、触媒活性につき特性化かつ試験されると共に改変され、もはや改善が得られなくなるまで再び特性化および試験される。この手法は時間浪費的であるが、H. ハイネマン「ブリーフ・ヒストリー・オブ・インダストリアル・キャタリスト」、キャタリシス：サイエンス・アンド・テクノロジー、J. R. アンダーソンおよびM. ブーダルト編、第1章、スプリンガー・フェアラーク、ベルリン(1981)による相当数の固相触媒の発見につき成功を収めており、さらにA. モントロー等「インダストリアル・アプリケーションス・オブ・インダストリアル・キャタリスト」、クルワー・パブリッシング、ニューヨーク、1988による均質液相触媒の発見についても成功を収めている。

## 【0003】

多数の薬品変種が急速に生成されると共に薬品ライブラリが発生してこれを所望の特性につき適する技術を用いてスクリーニングする併合化学は、ケミカル・エンジニアリング・ニュース、1996年2月12日に記載されたような新規な触媒の発見につき特に魅力的な手法である。たとえばペプチドおよびヌクレオチドのような生物学的オリゴマーの大ライブラリを合成するため併合的合成が初期には使用されたが、薬物試験につき使用しうる小分子ライブラリの形式は増大し

つつある [J. ニールセン、ケミストリー・アンド・インダストリー、第902頁、1994年11月21日]。最近、X-Dキシアング等による「材料発見の併合手法」、サイエンス、第268巻、第1738頁(1995)に記載されたような超伝導；G. プリエンコ等により「併合合成にて発見された酸化コバルト磁気抵抗材料の種類」、サイエンス、第270巻、第273頁(1995)に記載された磁気抵抗；およびJ. ワング等により「併合ライブラリからの青色フォトルミネセント複合材料の同定」、サイエンス、第279巻、第1712頁(1998)；E. ダニエルソン等による「蛍光性材料の発見および最適化に対する併合手法」、ネイチャー、第398巻、第944頁(1997)；X-D. サン等による「併合ライブラリを用いるアドバンスド燐の同定および最適化」、Appl. Phys. Lett.、第70巻、第3353頁(1997)；およびX-D. サン等による「蛍光性材料ライブラリの溶液相合成」、アドバンスド・マテリアルズ、第9巻、第1046頁(1997)に記載されたルミネッセンスにて使用される固相化合物にも多様合併的合成が拡大されている。これらの場合、物理遮蔽された個々の試料はそれぞれコンピュータ制御の多チャンネル切換システムとの接触プローブを用いて測定された。質量分光測定法と組み合わせたマイクロプローブ試料採取 [S. M. センカン等、「フューエルリッチな1, 2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Arフレームの化学構造：塩素化炭化水素のフレームの試料採取における微小プローブ冷却」、コンバスト・サイエンス・テクノロジー、第67巻、第147頁(1989)] および現場でのIR [F. C. モーテス等、「不均質触媒の併合ライブラリの赤外サーモグラフィースクリーニング」、インダストリアル・エンジニアリング・ケミカル・リサーチ、第35巻、第4801頁(1996)] も触媒スクリーニングにつき提案されているが、大触媒ライブラリをスクリーニングするのに十分な感度、選択性、空間解像力もしくは高処理能力を持たないと言う重大な欠点、並びに極めて多数の化合物の活性を同時に試験する能力が欠如すると言う重大な欠点を有する。微小プローブ質量分光測定法は低濃度の生成物質を含有する極めて少量のガスを、各部位から試料採取すると共に移動させることを必要とし、プロセスを迅速スクリーニングにつき非実用的にする。現場での赤外技術は、生成物選択性につき触媒同定に重要である情

報をえない。

【0004】

優秀な触媒特性を有しうる2成分、3成分、4成分および高次元の固相材料、有機金属物質および他の錯体金属化合物の未開発な大きい分野が残されている。従来の手法は、この極めて多種の触媒化合物を迅速合成およびスクリーニングするには不十分であった。触媒のライブラリを不均質状態および均質状態にて生成させると共に、これらを所望の触媒特性につきスクリーニングする一層効率的かつ系統的な方法を開発することが明らかに必要である。併合固相合成技術は、新規および／または改良触媒の発見につき適用されていない。これに関する重大な障害は、大触媒ライブラリを迅速スクリーニングすべく使用しうる広範に適用可能、高感度、高選択性および高処理性の測定技術が欠如することであった。触媒スクリーニングは、従来の接触プローブにより容易に試験しうる超伝導性もしくは磁気抵抗または光放出により試験しうるルミネッセンスとは異なり、大ライブラリにて小触媒部位の近傍における特定生成物分子の存在の明白な検出を必要とする。

【0005】

本発明は、併合合成により発生した均質および不均質触媒ライブラリの活性および選択性を迅速スクリーニングするための微小反応器および高処理法を提供する。固相および液相触媒ライブラリは各種の技術を用いて発生させることができ、多数の化学元素および化合物の組み合わせを含みうる。反応器における現場での検出方法は高い感度、特異性および共鳴増強マルチフォトンイオン化（REMPI）の実時間特性を使用し、REMPIにおいてはパルス化された調整自在なイオン化用光源を用いて所望反応生成物を反応体および／または他のバックグラウンド物質のイオン化なしに選択的に光イオン化させる。特定触媒ライブラリと接触する反応体からの反応生成物ブルームにて調整自在な光線により発生したフォトイオンもしくはフォトエレクトロンは、ライブラリ部位に近接位置した微小電極の列により検出される。調整自在なイオン化光線を用いて本発明を説明するが、特定フォトイオンおよび／またはフォトエレクトロンの形成を促進するエネルギーレベルを有する任意の照射光線を用いることができる。反応生成物が固体も



しくは液体であれば、これらはパルス化レーザー光線を用いてアブレートした後、適するUVレーザーを用いて生成物の光選択的光イオン化を行うことができる。本発明の方法は、数種の反応生成物を検出することにより触媒選択性に関する情報を提供することができる。これは種々異なる光周波数を用いて種々異なる生成物の特定イオンを順次に発生させることにより行うことができ、REMPI信号を次いで検量標準の使用により絶対濃度まで変換させることができる。反応体供給物と共に導入される内部検量標準を用いて、反応生成物をも定量することができる。本発明の方法は広範に適用することができ、全触媒ライブラリを同時にスクリーニングすべく使用することができる。さらに本発明の方法を用いて操作寿命、耐毒性、試験またはフルスケール化学プラントプロセスにおける触媒の再生および損失を検討すべく使用することもできる。

#### 【0006】

触媒特性のための潜在的触媒ライブラリを迅速スクリーニングする本発明の方法は広義にて次の工程から構成される；複数のアドレスしうる部位に潜在的触媒を有する潜在的触媒ライブラリを形成させ、反応体ガスを複数のアドレスしうる部位にて潜在的触媒と接触させ、アドレスしうる部位にて反応生成物のガスブルームをスクリーニングし、スクリーニングはたとえば特定フォトイオンおよび／またはフォトエレクトロンの形成を促進する周波数のレーザー光線など特定イオンおよび電気を形成するのに十分なエネルギーレベルの照射線を通過させると共に、生成したフォトイオンおよび／またはフォトエレクトロンを微小電極収集により現場でアドレスしうる部位に近接して検出する。

#### 【0007】

他の具体例によれば本発明は不活性基板本体と、前記基板本体の一方の側における第1開口部から前記基板本体の反対側における第2開口部まで延びる反応器通路と、前記反応器通路の中央部分に位置して反応体と触媒との接触を反応帯域にて可能にする前記反応帯域と、前記反応帯域から延びて反応体供給通路として作用する前記反応器通路の反応体帯域と、前記反応帯域から前記第2開口部まで延びて生成物出口通路として作用する前記反応器通路の生成物帯域とを備え；照射線通路が前記基板本体を前記生成物帯域に対し実質的に垂直に延びてこれに交

差し、前記照射線通路が照射線アクセス窓を備えて照射線を通過させると共に前記生成物帯域から前記照射通路を流体隔離し、さらに前記照射線通路と前記生成物帯域との交差点近くで前記生成物帯域内に微小電極を備えることを特徴とする反応生成物を照射活性化スクリーニングするための微小反応器を提供する。

【0008】

本発明の上記利点および他の特徴は図面を参照して本発明の特定実施例から一層良好に理解されるであろう。

【0009】

併合固相ライブラリの発生は、超伝導 [キシアング等 (1995)、上記] ; 磁気抵抗 [ブリエンコ等 (1995)、上記] ; 並びにルミネッセンス [ワング等 (1998)、上記; およびサン等 (1997)、上記] の測定につき物理的マスクでのスパッタリングにより達成される。たとえば電子線蒸着 [ダニエルソン等 (1997)、上記] ; 熱的 [T. ミヤオ等、「アルミナ支持モリブデンカーバイド触媒のCVD合成」、ケミカルレタース、第121巻、第561頁 (1996)] ; プラズマ [M. B. キズリン等、「触媒作成および触媒反応におけるプラズマ技術の使用の概説」、アプライド・キャタリシスー概説、第141巻、第1頁 (1996)] ; 化学蒸着、分子線エピタキシー [Y. J. キム等、「純エピタキシャル $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) およびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (001) 薄膜のプラズマ促進分子線エピタキシーによる選択的成長および特性化」、Surf. Sci.、第371巻、第358頁 (1997)] ; 並びにパルス化レーザ沈着 [A. A. ゴルブノフ等、「交差光線を用いるパルス化レーザアブレーションによる超薄膜沈着」、App. Surf. Sci.、第96~98巻、第649頁 (1996) ; およびR. E. ルソ等、「パルス化レーザ付着による触媒コーティングの作成」、ケムテクノロジー、第12巻、第14頁 (1994)] のような他の薄膜付着技術も当業界で知られており、大固相触媒ライブラリを形成させるべく使用することができる。これら技術は表面化学の良好な管理をもたらし、固体材料の幅広スペクトルを発生させるのに理想的である。たとえば共沈および含浸のような他の充分確立した製造技術を用いて触媒ライブラリを発生させることもできる [C. N. サッターフィールド、「ヘテロジニアス・キャタリスツ・

イン・プラクティス」、第2版、第4章、第87頁、マックグローヒル、ニューヨーク、1991]。たとえば多くの種類の共沈物を並列で合成することができ、得られるスラリー／ペーストをたとえばマルチチャンネルピペットまたはソレノイドインクジェット弁を用いて適する基板に施して、空間的にアドレスしうる部位を発生させることができる[A. V. レンモ等、「併合ライブラリ合成のためのインクジェット・ケミカル・マイクロディスペンサーの特性化」、アナリチカル・ケミストリー、第69巻、第543頁(1997)]。さらに触媒ライブラリは、たとえば多孔質シリカもしくはアルミナのような触媒を含有する適する液体溶液により基板上のアドレスしうる部位に施された適するキャリア材料を含浸させて作成することもできる。基板に施されたスラリー／ペーストおよび含浸溶液を次いで乾燥させると共に処理して適する触媒物質を生成させることができる。さらに多孔質触媒ライブラリは、多孔質キャリア(たとえばシリカもしくはアルミナ)を触媒材料の薄膜で上記各種の薄膜付着技術により被覆して作成することもできる。この手法の重要な局面は、気孔が触媒物質により閉塞されるのを防止する過剰付着の防止である。多孔質ライブラリとの反応体接触は反応体を触媒部位に通過させて達成することができる。

#### 【0010】

しかしながら触媒を試験する際、化学組成は活性の唯一の決定子でない。たとえば縁部、隅部および欠陥部のような表面の物理的性質、並びに気孔寸法は活性を決定する際に作用を及ぼしうる[C. N. サッターフィールド(1991)、上記および]。M. スミス、「ケミカル・エンジニアリング・キネチックス」、第8章、第328～358頁、マックグローヒル、ニューヨーク(1981)]。これら性質は殆ど触媒作成手順により決定される。従って薄膜併合ライブラリはたとえば酸化、還元、焼成、リーチング、その後のドーパントの添加および当業界で周知された他の処理など、適する触媒物質を発生させる各種の処理方法にかけることができる。さらに、これら異なる作成方法は最良の触媒を得るため試験せねばならない触媒組成物の組み合わせ数を実質的に増大させる。

#### 【0011】

不均質触媒ライブラリは、モノリス構造または蜂巢構造を用いて作成すること

もできる [C. N. サッターフィールド (1991)、上記]。これら材料は平行、均一、直線かつ非接続のチャンネルを与えることにより、大触媒ライブラリを形成するのに便利なマトリックスを形成する。1平方インチ当たり約10～約500セルの範囲で変化するセル密度を有する各種のセル形状および寸法を触媒ライブラリ部位により生成させることができる。しかしながら、広範な種類の所望の慣用セル密度を上記範囲を越えて或いはその範囲内で加工することができる。モノリス構造は金属から作成することができ、或いはたとえばマグネシアーアルミナ珪酸塩のような無機ドウからダイを通して押し出した後に乾燥および焼成することもできる。触媒ライブラリはさらに金属モノリスを無機基板で被覆して作成することもでき、この場合は金属インレイがバリアとして作用することにより物質のセル間拡散を防止する。次いで触媒を上記各種の方法によりライブラリ基板に一体化させることができる。さらにモノリス構造を光学アクセスおよび微小電極の設置につき機械加工することもできる。たとえば有機金属および無機金属化合物、並びに他の錯体分子（たとえば酵素）を含む均質触媒ライブラリはマルチチャンネルピペット [K. ブルグス等、「高処理触媒スクリーニングにより同定されるC-H挿入反応のための新規な触媒および条件」、アングバンテ・ヘミー、インターナショナル英語版、第5巻、第220頁、1996] およびソレノイドインクジェット弁を用いて同様に発生させることもできる。これらライブラリはマイクロチューブの列を、これらを通してバブルさせた反応体ガスと一緒に結合させることもできる。均質液体触媒は粒子の形態としうる多孔質キャリアの気孔に保持または固定化することができ、或いはモノリス構造の壁部に被覆することもできる。本発明のスクリーニング法は容易に小型化しうるので、ライブラリ密度を決定する触媒部位の物理的寸法は触媒、液相もしくは固相の性質、ライブラリの製造方法、ライブラリにおけるガスの拡散混合、ライブラリ基板を介する熱伝導、スクリーニング法の目的および他の該当する因子に主として依存する。たとえばスクリーニングの目的が扁平触媒部位を用いる気相反応のための触媒材料を評価することであれば、ライブラリ密度は気相拡散により制限される。何故なら、高いライブラリ密度にて部位間拡散は部位間にてシグナルクロスオーバーをもたらしうるからである。しかしながら、触媒操作温度ウィンドーの評価

には、各部位を断熱して異なる温度を維持するライブラリの加工を必要とする。この場合、ライブラリ密度は基板ウェファの熱伝導率により制限される。液相均質触媒につき表面張力および密度はガス分散を決定するのに重要な役割を演じ、従ってライブラリ部位および従ってライブラリ密度の最小寸法を確定するのに重要な役割を演ずる。

#### 【0012】

本発明において、触媒部位は各部位からの生成物形成およびその明確な検出が達成されよう互いに充分分離せねばならない。モノリス構造または蜂巢構造は、ライブラリ部位の明瞭な物理的分離を与えることにより利点を与える。これらおよび他の触媒ライブラリ設計因子についてはスクリーニング法の説明にてさらに検討する。0.5 cm×0.5 cmの固体触媒部位の明瞭かつ迅速なスクリーニングが本発明を用いて示されている。これら部位寸法は1平方インチ当たり約10部位の密度を有する触媒ライブラリを与えて、8.5インチ×11インチの寸法（便箋1枚の寸法）を有する基板に900個以上の部位を形成しうる。より高いライブラリ密度は、より小さい部位寸法を用いて或いはモノリス構造の使用により明らかに実用的である。部位のパターンはライブラリの発生およびスクリーニングを便利にするよう設計すべきであり、ライブラリは触媒部位の列を有して部位の発生およびスクリーニングの両者につき明確な利点を与える。上記特徴の部位を有する化学ライブラリの任意の製造方法が、本発明による触媒評価のための迅速スクリーニング法に使用するための触媒ライブラリの製造につき適している。

#### 【0013】

本発明による所望の触媒活性に関する大ライブラリのスクリーニングは、レーザ周波数をガス分子の実電子中間状態に調整する際にその分子のイオン化の断面が顕著に増大するという事実に基づいている。この方法はいわゆる共鳴増強マルチフォトンイオン化、すなわちREMPIである。レーザ波長を実電子状態まで調整しない場合、光イオン化の確率は極めて低い。すなわちイオン化断面は、分子の中間電子状態の吸収-励起スペクトルを反映する。REMPIを用い特定触媒反応生成物を適するレーザ周波数により高効率で選択的にイオン化させると

共に、反応体および／またはバックグラウンドガスの同時的光イオン化を回避することができる。本発明の好適具体例につきレーザー光線を用いて説明するが、反応生成物からの特定イオンおよび電子の形成を促進するのに適するエネルギーレベルを有する任意の照射線を用いることができ、これにより照射線の下流近傍にて微小電極収集により形成イオンおよび／または電子の検出を可能にする。

#### 【0014】

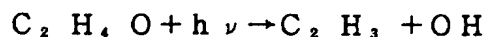
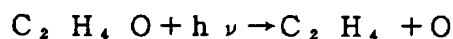
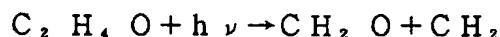
触媒反応生成物がREMPIフォトイオンの容易な発生を与えない場合、本発明の方法は直接関連する生成物の検出に用いることができる。たとえば反応生成物分子をより小さい娘生成物まで適するエネルギー源（たとえばパルス化レーザー光線）により或いはプラズマアークにより断片化させることができる。これら断片は安定な分子、ラジカルまたはイオン性物質とすることができる。触媒反応生成物分子から、検出することが望ましい触媒反応生成物分子に独特に起因しうる娘細胞への断片化に続き、娘生成物をREMPIプロセスにより選択的に光イオン化させると共に上記微小電極により検出することができる。断片化生成物の検出による反応生成物の定量は、断片化の効率を説明する追加検量を必要とする。

#### 【0015】

さらに特定光周波数による反応生成物の照射に際し反応生成物またはその断片化生成物がたとえばルミネッセンス、フルオレッセンスまたはホスホレッセンスを含め独特な照射シグナルを放出することも可能である。次いで、これら放出を用いて触媒ライブラリを迅速スクリーニングすることができ、たとえばモノクロメータおよびダイオード列、並びに電荷結合装置（CCD）検出器を使用することができる。

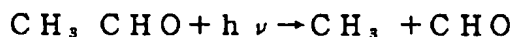
#### 【0016】

たとえばエチレン（ $C_2H_4$ ）と酸素（ $O_2$ ）との反応の結果として酸化エチレン（ $C_2H_4O$ ）およびアセトアルデヒド（ $CH_3CHO$ ）の選択的同定を、次式により記載しうる断片化生成物につき行うことができる：



## 【0017】

アセトアルデヒドの場合、断片化は次式により記載することができる：



## 【0018】

REMPIイオンにより直接に触媒生成物分子を検出することも可能であるが、反応体－生成物混合物におけるその存在に関する情報はその断片化生成物のREMPI特性を測定して得ることもできる。すなわち断片化生成物 $\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_3$ 、 $\text{O}$ および $\text{OH}$ の形成は酸化エチレンに独特に起因しう一方、 $\text{CH}_3$ および $\text{CHO}$ の形成はアセトアルデヒドに独特に起因しう。このようにして、反応体として豊富に存在するエチレンを除き断片化生成物の選択的検出はこれら化合物の混合物における親酸化エチレンおよび／またはアセトアルデヒドのレベルを示すことができる。

## 【0019】

他の例として、プロパン( $\text{C}_3\text{H}_8$ )とアンモニア( $\text{NH}_3$ )と酸素との反応により生成されるアクリロニトリル( $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$ )は、生成混合物におけるアクリロニトリルのレベルに関する独特な情報を与える断片化 $\text{C}_2\text{H}_3\text{CN} + h\nu \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CN}$ から生ずる生成物の検出により検出することができる。

## 【0020】

REMPIを誘発させる数種の手段が存在するが、最も一般的には一方の光子( $h\nu_1$ )が分子を励起電子状態まで賦活すると共に第2光子( $h\nu_2$ )が分子をイオン化する共鳴2-光子イオン化(R2PT)である[D. M. ラブマン、「レーザおよび質量分光測定法」、オックスフォード大学プレス、ニューヨーク、1990、第16章、D. M. ラブマン等、「パルス化レーザ脱着により気化された超音波ジェットにおける生物学的分子の共鳴2-光子イオン化分光測定法」、第353頁に記載]。しかしながら状況に応じ、各工程における2個もしくはそれ以上の光子の吸収をREMPIにつき用いることもできる。イオン化は( $h\nu_1 + h\nu_2$ ) > IP (ここでIPはイオン化電位である)である場合に生ずる。使用される2個の光子は同一もしくは異なるエネルギーを有し、同一もしくは異なるレーザから得ることができる。より高いエネ

ルギーUVフォトンを用いて単一フォトンプロセスにて物質を光イオン化させることもできる。2フォトンREMPIプロセスは次式：

$P + h\nu_1 = P^*$  および  $P^* + h\nu_2 = P^+ + e$  (ここでPは生成物であり、 $P^*$  は生成物の実電子励起状態であり、 $P^+$  は生成物のフォトイオンであり、eはフォトエレクトロンである) により生成物Pの選択的光イオン化につき説明することができる。調整自在なレーザを用いて達成しうるフォトンエネルギーの変化により標的分子Pのイオン化スペクトルを位置決めして、専ら分子を混合物における他の分子の同時的イオン化なしにイオン化すべく使用しうる適するレーザ周波数を決定することができる。REMPIプロセスは2もしくはそれ以上のフォトンを含むので、用いるレーザ光波長を考慮せねばならない。概算として、有利なREMPIにおける各フォトンは単一レーザ光線を用いるR2PIプロセスでIPの約1/2のエネルギーを持たねばならない。同様に単一レーザ光線を使用する場合、各フォトンエネルギーは2+1プロセスにてIPの約1/3および2+2プロセスにてIPの1/4にせねばならない。2種もしくはそれ以上のレーザ光線を使用する場合、各フォトンエネルギーは得られるREMPIシグナルを最適化すべく独立して選択することができる。たとえば150ナノメータ(nm)のような深紫外線(UV)から、たとえば700nmのような可視光の範囲を網羅するレーザ波長を用いて、各種のマルチフォトンプロセスによりREMPIを誘発させることができる。

#### 【0021】

REMPIは、分子のイオン吸収特性を高精度で決定しうる固有の高解像力技術である。さらに、分子は電子励起状態の振動レベルからイオン化され、これにより標的分子のみの特定光イオン化を与える。これを用いて各異性体(たとえばジクロルトルエン類)をその異なる電子構造に基づき区別することができる[R. チンマーマン等、「三次元微量分析：ガスクロマトグラフィーと超音波光線UV分光分析法と飛行時間質量分光測定法との組み合わせ」、ヨーロッパ・マス・スペクトロメトリー、第1巻、第341頁(1995)による]。REMPIプロセスを順次に用いて種々異なる生成物を異なるレーザ周波数により検出することができ、かくして触媒選択性を決定することもできる。REMPIは、低p



p b [S. M. センカン等、「共鳴増強マルチフォトンイオン化飛行時間マススペクトロメトリーによる燃焼発生が多環式芳香族炭化水素の実時間定量分析」、アナリチカル・ケミストリー、第69巻、第287頁(1997)に記載]および高p p t [S. M. センカン等、「レーザ光イオン化飛行時間マススペクトロメトリーによる空気毒物の実時間超高感度監視」、J. エアーおよびウェスト・マグマント・アソシエーション、第48巻、第77頁(1998)に既に例示]にて物質の実時間検出を伴う高感度技術である。

#### 【0022】

図1は、触媒部位を反応体と接触させて発生したガス生成物の選択的検出のR E M P I法を示す一般図である。本発明によれば、ガス反応生成物は基板20に載せられた触媒21を反応体により接触させるとガスブルーム22を形成する。ガス生成物は、調整自在なレーザ光源24から形成されたパルス化UVレーザ光線23により、および/または図1に示したようにフォトイオン( $P^+$ )およびフォトエレクトロン( $e^-$ )を発生するガス生成物ブルーム22の中央部分を介し鏡26により指向される第2の調整自在なレーザ光源25により光イオン化される。微小電極27をレーザ光線23の数mm上方に位置せしめて、陰極28および陽極29にDC電源32により加えられた電圧バイアスに応じフォトエレクトロンもしくはフォトイオンを収集する。次いで、微小電極27により収集された電気シグナルを増幅させると共に検出器31(たとえばデジタルオシロスコープ)により検出する。測定された電気シグナルが触媒を持たない基準部位よりも高ければ、その部位を触媒活性と標識することができる。さもなければ、この部位は触媒不活性と考えねばならない。適するレーザ周波数または複数生成物を検出するための周波数の選択が、レーザ光線により発生した電気シグナルが専ら特性生成ガスの光イオン化に基づくものであって反応体および/またはバックグラウンドガスからでないよう確保するのに重要なことは明らかである。特定物質の適するレーザ周波数は、たとえば調整自在なレーザおよび飛行時間マススペクトロメータを用いてレーザ光イオン化質量分光測定試験により同定することができる[S. M. センカン等(1997)、上記およびS. M. センカン等(1998)、上記]。この手法を用い、興味ある物質を含有するガス混合物をたとえばバ

ルス弁により減圧室に導入する。次いで膨張ガスジェットを、調整自在なレーザー発生器からの特定エネルギーのUVフォトンにより遮断する。次いで得られたREMPIシグナルを飛行時間マススペクトロメータにより記録する。UVレーザー周波数範囲を走査することにより反応体生成物、副生物およびバックグランドガスの光イオン化スペクトルを決定することができる。分子異性体の場合、各異性体の光イオン化スペクトルは個々に決定せねばならない。該当する全物質につき光イオン化スペクトルを決定した後、評価することが望ましい特定生成物異性体のREMPIイオンを専ら発生させる特定UV周波数を同定することができる。

#### 【0023】

REMPIスペクトルは多数のロビプロニックレベルからの重なる移行に基づき高温にて拡大することを認識すべきである。しかしながら、一般に幅広く調整しうるUVレーザーの利用性に基づき反応体、他の生成物およびキャリアガスからの干渉なしに所望の生成物を選択的に光イオン化するレーザー周波数を同定することが可能である。この同定過程は、生成ガスが反応体およびバックグランドガスとは構造上異なる場合（たとえば唯一の副生物として $H_2$ を含むArキャリアガスにおけるヘキサン（脂肪族化合物）からのベンゼン（芳香族化合物）の製造の場合）促進される。REMPIシグナルのスペクトル密集に関連する潜在的問題はD. H. パーカーにより「超感度レーザー分光分析法におけるレーザーイオン化分光測定法および質量分光測定法」と題する章、D. S. クガー編、アカデミックプレス社、ニューヨーク（1983）により、およびR. クレンブレウル等により「ハロゲン化芳香族炭化水素に対する超音波ビーム質量分光測定における共鳴2-フォトンイオン化の利用性」、アナリチカル・ケミストリー、第57巻、第1186頁（1985）に記載されたような超音波ジェット膨張を用いて効果的に解決することができる。生成ガスを小オリフィスを介し減圧中に膨張させて達成しうるジェット膨張は移行的、回転的および振動的な冷却をもたらして、REMPIスペクトルの顕著な単純化をもたらす。この方法は同様な背景にて特定物質の選択的検出を可能にする。

#### 【0024】

触媒部位の上方にて発生した生成物フォトイオンおよびフォトエレクトロンは

、陽極もしくは陰極またはその両者としうる微小電極を用いて収集することができる。触媒ライブラリを載せる基板は陰極もしくは陽極としても作用し、或いは他の微小電極をこの目的で基板内に設置することもできる。高温REMPI電極の手法は極く僅かな原子（たとえばPO、NO、HおよびO）を含有するガス状物質の濃度を決定すべく従来使用されていた[K. C. スミスおよびW. G. マラード、「C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/空気フレイムにおけるPOの2光子イオン化法」、ジャーナル・ケミカル・フィジクス、第77巻、第1779頁（1982）；T. A. クール、「共鳴3-光子イオン化によるNO密度の定量測定」、アプライド・オブチックス、第23巻、第10頁、第1559頁（1984）；J. E. M. ゴールドスミス、「フレイムにおける原子酸素の共鳴マルチ光子・オブトガルバニック検出」、ジャーナル・ケミカル・フィジクス、第78（3）巻、第1610頁（1983）；およびG. C. ビヨルクルンド等、「3光子吸収による原子水素におけるライドベルクレベルの選択的励起」、オブチックス・コミュニケーション、第31（1）巻、第47頁（1979）に記載]。スペクトル密集およびREMPIシグナルの拡大の問題を確認するこれら初期の研究は、大型分子物質が関与する際にREMPI-電極手法の使用を暗に反対教示している。しかしながら、大型分子は触媒スクリーニングにつきこの技術により測定しうることを突き止めた。REMPIスペクトルの顕著な拡大は、反応体および生成物のREMPI特性が一般に分離される場合は触媒スクリーニングにて許容することができる。反応体と生成物とが異なる電子構造を有する場合の触媒スクリーニングにて稀であるREMPIスペクトルが重なる場合、この問題はこれらを減圧室中に小オリフィスを介し膨張させる生成物のジェット冷却により解決することができる。

#### 【0025】

さらにREMPI微小電極技術を用いて液体および固体生成物を検出することもできる。これらの場合、反応生成物は先ず最初にアブレーションレーザ（たとえばパルス化CO<sub>2</sub>もしくは他の種類のレーザ）を用いてガス化させねばならない。次いでガス化生成物をREMPIにより光イオン化させると共に、上記したように微小電極により検出することができる。さらにREMPI法を用いて触媒

プロセスに関与する反応中間体を監視することもでき、これらは反応器の出口で収集された生成ガスの分析により検出することはできない。これは触媒反応に関連する反応経路の洞察を展開する際に特に有用であり、これにより触媒開発プロセスを顕著に加速させる。

#### 【0026】

不均質および均質触媒ライブラリ的高速スクリーニングに関するREMPIおよび微小電極の使用を示唆する文献は本発明者等に知られていない。触媒活性につき大ライブラリを迅速スクリーニングする多くの手法に従うことができ、現在好適な手法を例として示すが本発明を限定することを意味しない。

#### 【0027】

不均質触媒ライブラリにつき、固相触媒を扁平シート上に触媒クラスターの列で配置して、スクリーニング過程を促進することができる。さらに、良好に画定されたチャンネルを有するモノリスもしくは蜂巢構造を用いて適する触媒ライブラリを発生させることもできる。さらに触媒部位を触媒および作成方法に応じ多孔質もしくは非孔質として形成させることもできる。図2は非孔質の扁平シート触媒ライブラリを示し、反応体と触媒との接触はライブラリに対する反応体ガスの流動に続く生成物ブルームの列スクリーニングにより達成される。同じ参照符号は本明細書および図面にわたり同じ意味を有する。上流触媒部位21uおよび下流触媒部位21dを有する試験触媒部位21を、上流触媒部位21uを反応体速度プロファイル33により示される反応体ガス流から遮蔽するマスク32で基板20上に示す。生成物を含有するガスは、これら部位から放出された後にライブラリから除去して反応器における生成物循環を最小化させねばならない。図2に示した配置において試験触媒部位21から上流の触媒部位は、異なる部位からのシグナルクロスオーバーを防止すべくマスクせねばならない。上流部位がマスクされずかつこれら部位の幾つかが触媒的であれば、これら部位にて形成される生成物は下流に輸送されて列スクリーニング過程を阻害する。マスキングは、図2に示した上流触媒部位を覆う物理的マスクを用いることにより、或いは反応体ガスを図3にて符号34で示した専用ガス反応体供給チューブを用い触媒部位に直接導入することにより達成することができる。図4は、触媒表面からの生成物の

輸送除去を促進する傾斜触媒試験部位 21 t を示す。この配置は試験部位からの生成物のシグナル検出を向上させる。

#### 【0028】

反応体分子が触媒特性を持って試験部位を通過する際、生成物が表面にて形成される。これら生成物は次いで流動ガス流中に拡散して、生成物濃度境界層（すなわち生成物ブルーム 22）を図 2～図 4 に示したように確立する。生成物の一定触媒表面濃度を想定して、生成物濃度層厚さ  $\delta(x) = 3.3 (D \times L / U)^{1/3}$ （ここで  $x$  は図 2～図 4 に示したように触媒部位の先端部からの距離であり、 $D$  は生成物の分子拡散係数であり、 $U$  は図 3～図 4 に示した特定ガス速度であり、 $L$  は垂直方向における特定寸法、たとえば反応器の高さもしくは図 3～図 4 にて  $2R$  で示した反応体供給チューブの直径である）となる。

#### 【0029】

関与する設計問題を例示するため、長さ 5 mm × 幅 5 mm の触媒部位を有する固相ライブラリを考える。0.5 cm のガス供給経路直径および 1.0 cm/sec の平均反応体ガス速度および 1 気圧の大抵のガスにつき典型的である 0.1 cm<sup>2</sup>/sec の拡散係数を想定して、触媒部位の先端部から 5 mm における濃度境界層厚さは次のように推定することができる：

$$\delta(0.5) = 3.3 [(0.1)(0.5)(0.25) / 1.0]^{1/3} = 0.767 \text{ cm} \text{ もしくは } 7.67 \text{ mm}.$$

#### 【0030】

この境界層は、レーザ光線を通過させると共に存在する場合は生成物を光イオン化させるのに十分な厚さである。ガス供給チューブ  $2R$  の直径、ガス速度  $U$ 、および触媒部位寸法  $x$  を変化させて、濃度境界層の厚さをさらに調節することもできる。さらに、試験部位 21 t をスクリーニング過程に際し図 4 に示したように傾斜させて、触媒表面からの生成物の輸送除去を促進することもできる。

#### 【0031】

多孔質触媒ライブラリを発生させる場合は、反応体ガスをライブラリにおける各部位に通過させて図 5 に示したように試験触媒部位の上方に生成物ブルームを発生させることもできる。この具体例において、反応体は全触媒部位を通過する

ことにより、ライブラリにおける全部位の同時的スクリーニングを可能にする。  
図5に示したように、各反応体は反応体充気室36を通過すると共に多孔質試験部位21pを通過し生成物ブルーム35を形成し、これらを上記と同様に測定する。

### 【0032】

さらに触媒ライブラリは、反応体ガスが触媒コーティング38にわたりチャンネル37を通過してレーザ光線23および微小電極27を通過する生成物ガスを形成するようなモノリス構造体40を用いて図6に示したように形成させることもできる。この実施例において、全ライブラリの同時的スクリーニングが容易に達成される。微小電極27を図6に示したようにチャンネル37に挿入して、各触媒部位間におけるシグナルクロスオーバーを顕著に減少させることができる。各チャンネルにおける生成物ガスへの光学アクセスを、図6に示したようにレーザ光線につき小ウインドウ39を介して設けねばならない。良好な空間解像力および設けられた部位分離の結果として、モノリス構造は高処理量および高密度触媒ライブラリの同時的スクリーニングにつき良好な構成を与える。

### 【0033】

生成物分子の高温微小電極REMPIスペクトルが明確な特徴を持たない場合または重なりを示す特徴を有する場合は、生成物を冷却してREMPIスペクトルを改善せねばならない。これはライブラリ部位33から小オリフィス43を介し減圧室42中へ流入する生成ガスブルーム41の1部を膨張させることにより、図7に示したように容易に達成することができる。オリフィス43を通過した生成ガスの部位は断熱膨張を受けて減圧室42内で超音波ジェットを形成し、これによりガス温度を低下させてREMPIスペクトルの顕著な単純化をもたらす。さらに図7に示したように、予備冷却熱交換器をオリフィス43の上流に位置せしめて、オリフィス43を通過する前に生成ガスの温度を低下させることもできる。減圧室中へのガス流をパルス化させてポンピング要件を改善することもできる。熱容量比 $\gamma$ （すなわち $\gamma = c_p / c_v$ ）を有する理想ガスにつき、ガスの温度は断熱条件下で次の関係式により圧力に関連する： $T_2 = T_1 (P_1 / P_2)^{(1-\gamma)/\gamma}$ （ここで $T_1$ 、 $P_1$ および $T_2$ 、 $P_2$ はそれぞれ初期および最

終の温度および圧力である)。たとえば $\gamma = 1.4$ 並びに800 Kの初期温度および760 トールの圧力につき、 $10^{-3}$  トールにて減圧中に膨張した断熱冷却ガスの温度は次のようになる：

$$T_2 = 800 (10^{-3} / 760)^{(1.4 - 1) / 1.4} = 16.7 \text{ K}$$

【0034】

この温度は優秀なREMPIスペクトルの発生につき適している [S. M. センカン等 (1998)、上記]。触媒ライブラリの同時的生成物スクリーニングは、これら生成物をレーザ光線23を用いて光イオン化させた後に減圧室42内に膨張ジェットに近接して設置された微小電極27を用いてフォトエレクトロンもしくはフォトイオンを検出することにより達成することができる。

【0035】

図8は、反応器45内で生成物ガスの最小部位間拡散をもたらすよう互いに充分分離された幅8列×軸方向9列にて配置した72個の試験部位21を有する扁平プレート固相触媒ライブラリを示す。反応体と触媒試験部位との接触は図3を参照して説明したように反応体供給チューブ34の使用により達成され、上流触媒部位を効果的にマスクする。スクリーニングされる列における試験部位のそれぞれは、生成ガス検出のための専用微小電極27を列でスクリーニングするよう図8に示したように8個備える。列における試験部位の配置は単一のレーザ光線を用いて列毎でのスクリーニングを容易化させると共に、8部位の同時的スクリーニングを可能にする。任意の列寸法を本発明により許容することができる。しかしながら、個々の試験部位につき特定アドレスを有するライブラリパターンは、ライブラリをコンピュータ制御の二元並進装置で移動させてスクリーニングすることができる。最高のライブラリ密度を与える最小の部位寸法は、試験部位間の生成ガスの気相分散速度により決定される。その結果、種々異なる生成物が異なるライブラリ密度の発生および試験を可能にする。列スクリーニング法においては図8に例示したように、レーザ光線23が反応器45の窓39および反応体供給チューブ34からの反応体ガス流に対し垂直な試験部位21上の生成ガスを通過すると共に、点線で示したように列としての全部位の生成ガスブルームを通過し、反応器45からレーザ光線ダンプ46まで流出する。反応体供給チューブ

34は反応器ガス供給マニホールド48により供給される。図8には2個のレーザを示すが、任意の個数のレーザを所定用途に使用することもできる。上記した数値の設計例に基づき、基板表面より約5mm高いレーザ光線の位置は、レーザ光線が生成物ブルームを遮断すると共に生成物が生成した場合はフォトイオンを発生させるのに充分とすべきである。生成ガスはガス出口49を介して反応器45から流出する。しかしながら、レーザ光線を生成物ブルームのいずれの箇所にも設置してシグナル発生を最大化させることができる。試験部位が触媒的でなければ、生成物形成および従って光イオン化は生じないことが明らかである。発生したフォトイオンおよびフォトエレクトロンは、レーザ光線の直ぐ上方に位置せしめた微小電極27により回収される。上記数値的設計例に基づき、微小電極は試験部位表面より5mm以上高くかつレーザ光線に接近位置せしめて、シグナル強度を最大化させることができる。しかしながら、微小電極は試験部位の上方に異なる位置で設置して、生成物ブルームの局部的流体力学と関連してシグナル回収を最大化させることもできる。上記したように、ライブラリ基板はグラウンドもしくは陰極として作用させることができ、或いは微小電極を必要に応じ非導電性基板を介し設置することもでき、或いは微小電極は陽極と陰極との両者を図8に示したように含むこともできる。微小電極は多チャンネルスイッチおよび検出器31に供給される各微小電極の測定シグナルを介しDC電源30から入力される。特定列の試験後、ライブラリは上流もしくは下流のいずれかにライブラリトランスレータ47により移動させて、触媒スクリーニングのため次の部位列を位置せしめることができる。

#### 【0036】

列スクリーニングプロセスを例示する本発明の他の実施例を図9に示す。図9に示した実施例は多孔質試験部位21pを有する多孔質触媒ライブラリにその下の充気室から反応体ガスを供給し、充気室には反応体ガス供給入口50を介し反応体ガスを供給する以外は、図8と同様である。反応体ガスは多孔質試験部位21pを通過して、矢印で示したように同時に各試験部位の上方でブルームを形成する。反応器を所望に応じx-軸線を中心として180°回転させて、反応容器における自然の対流過程を変化させることにより生成物検出を増大させる。図9



に示したように、スクリーニングは列毎に図8で説明したと同様に行われる。或いは全部位のスクリーニングは、各部位に専用微小電極を装着すると共にイオン化用レーザ光線23を加えて図10の平面図で示したように回転鏡26を同時に用いて全部位に通過させることにより同時的に行うこともできる。光学繊維を用いてレーザ光線を全部位に同時的に指向させることもできる。次いで微小電極からのシグナルを検出すると共に、触媒ライブラリ51における各部位につき専用検出器により記録し或いはコンピュータ処理マルチチャンネル切換システム65の使用により各部位から到来するシグナルを迅速かつ順次に検出することもできる。触媒ライブラリの寸法および形状を、各部位が個々にアドレスしうる限り同時的スクリーニング方式にて許容かつ操作しうることが明らかである。

#### 【0037】

本発明の他の実施例を図11に示し、これは図7に関し説明した16×16、すなわち256部位のモノリス構造40を図示し、固相触媒ライブラリを形成する。任意のモノリスセル密度を使用することができる。反応体ガスを反応体ガス供給入口50を介しライブラリの下のマニホールドに供給すると共に、上方向へチャンネルに通過させ、触媒に通過させて生成物ブルームを発生させ、これを図6に示したように図9に示したチャンネルからの出口の上方にてチャンネル内で測定し、次いで超音波ジェットにより減圧室中へ図7に示したように冷却する。触媒スクリーニングは列毎の図11に示した方法により、或いは図10に関し説明したように全部位を同時的にスクリーニングして達成することもできる。

#### 【0038】

反応器内のモノリス支持触媒ライブラリスクリーニング構造の他の実施例を図12に示し、これは一般に図6に関し説明したと同様な配置を用いる。図12に示したように、72個の部位を有する別途の触媒ライブラリモノリス55および別途の触媒スクリーニングモノリス56は反応器45内に触媒スクリーニング構造を形成する。専用微小電極27を各モノリスチャンネルの内側に設ける。各微小電極27の上流にて、各チャンネルへの光学アクセスはレーザアクセス窓39により与えられる。反応体ガスは反応体ガス流分配器により導入されて、個々の各ライブラリチャンネルに矢印で示したように流入して触媒部位の上を流れる。

生成物をスクリーニングモノリス56の内側にて下流で検出する。調整自在なレーザー電源24およびまたは25から出るレーザーを光線スプリッタを介しかつレーザー窓39を介しスクリーニングモノリス56の各列に指向させて、図示したように内部レーザー窓を介し列としてのチャンネルのそれぞれに通過させる。この配置はライブラリにおける全部位の同時的スクリーニングを可能にする。種々異なるレーザー光線をスクリーニングモノリス56における種々異なる列に指向させて、種々異なる生成物をスクリーニングすることができる。この技術は、他のライブラリ配置をスクリーニングするにも用いることができる。さらに光学繊維経路53を用いてレーザー光線をライブラリ部位に指向させることもできる。生成物冷却が望ましければ、これは生成ガスブルームを減圧室中へ小オリフィスを介し図7に示したように断熱膨張させて達成することができる。

#### 【0039】

触媒スクリーニング装置および技術の上記説明において、温度は新規な触媒につきスクリーニングするよう或いは触媒を改変するよう全ての触媒部位にて同一とした。本発明によれば、種々異なる部位が種々異なる温度に維持され或いはその温度を特定温度-時間プログラムに従うようプログラミングしうる個々の温度制御部位を有する触媒ライブラリを作成することも可能である。この種の異なる温度は触媒活性および選択性に対する反応温度の作用に関する情報をもたらす。微小機械加工を用い、個々の温度制御されかつプログラミングしうる部位を経済的に作成することができ、たとえば熱インクジェットプリンターヘッドにつき行うことができる。基板により加えられる絶縁の程度および温度プログラミングの要求は部位間の間隔および温度制御部位を有する触媒ライブラリの密度に影響を及ぼすことが容易に判るであろう。

#### 【0040】

さらにバッチ式操作により全触媒ライブラリをスクリーニングすることも可能である。バッチ方式にては、全触媒ライブラリを先ず最初に物理的マスクにより反応体ガスから絶縁される。次いで試験室を新鮮反応体ガスでバージすると共に充填する。室内含有量を熱平衡に達せしめ、これを試験室内に設置された熱電対により監視することができる。次いで物理的マスクを除去して特定セクションま

たは全触媒ライブラリを反応体ガスに露出させる。強制対流が存在しないので、拡散および自然対流が試験室におけるガス輸送の主たる方式である。触媒的である部位は次いで反応生成物を発生し、これら生成物はバルクガス相中に拡散して生成物濃厚ブルームを発生する。生成物の一定濃度につき、濃度侵入深さ $\delta$ 。(t)は次式：

$$\delta(t) = (12Dt)^{1/2}$$

(式中、Dは拡散度であり、tは時間である)により概算することができる。濃度侵入深さを部位間間隔未満に維持して、シグナルクロスオーバーをもたらす隣接部位からの濃厚ブルームの重なりを防止せねばならない。扁平プレート触媒ライブラリにつき、1cmの部位間間隔( $\delta_c = 1$ )およびガス拡散性( $0.1 \text{ cm}^2 / \text{sec}$ )を想定して全ライブラリのREMPI測定値は約1秒間で完結して濃度境界層の重なりを回避せねばならない。市販入手しうる迅速電子装置がこれら要件に合致しうる。より大きい部位寸法および／または各部位間の物理的バリアの設置は部位間拡散－混合速度を顕著に増大させ、これにより一層長い測定時間を与えうる。モノリス構造の場合、各部位間に存在する物理的壁部は実質的に部位間の拡散を減少させ、これによりレーザ光線により形成されたフォトイオンおよび／またはフォトエレクトロンの検出につきチャンネル近く或いはチャンネル内部に設置された微小電極により長時間にわたりデータの獲得を可能にする。パッチシステムの利点は、これを用いて全部位を固相触媒ライブラリにて同時にスクリーニングしうる点にある。

#### 【0041】

前記したように合成しうると共に本発明によりスクリーニングしうる均質触媒ライブラリの1例を図13に示し、ここでは触媒溶液57を容器58内に維持すると共に反応体ガスを液体中にバブリングさせる。液体触媒を介するガス分散は当業者に明らかなように任意適する方法で達成することができ、たとえば加圧反応体ガスを反応体充気室を介して供給すると共に、図13の左側に示したように試料部位の底部における調節多孔質分配板中に強制通過させる。代案として、反応体充気室36からの反応体ガスを、図13の右側に示したように各試料部位における毛細管スパージャー60を介してバブリングさせることもできる。形成さ

れたガス生成物22は図13にて矢印で示したように液体触媒溶液から流出し、生成ガス検出を前記した任意の方法で行う。ライブラリ密度を調節する容器58の最小直径は、ガス分散および液体キャリアオーバーの程度に影響を及ぼす触媒溶液57の表面張力および密度を考慮して確定せねばならない。

#### 【0042】

図14は、反応器45内の図13に関し説明した均質液体触媒ライブラリを用いる触媒ライブラリスクリーニングを示す。REMPI触媒スクリーニングは図14に示したように列毎の基準で行うことができ、或いは全触媒ライブラリを図10に関し説明した方法を用いて同時にスクリーニングすることもできる。図14に例示した反応器システムを用いて、図15に関し一層詳細に説明するように容器内に設置しうる固体触媒粉末をスクリーニングすることもできる。

#### 【0043】

固体粒子を液体触媒ライブラリに混入して、3相（気体-液体-固体）の操作条件を得ることができる。容器58における液体への固体粒子60の導入はガス分散を向上させ、より良好な気-液接触を与える小さい気泡61を形成すると共に反応体変換率を向上させ、これによりライブラリスクリーニングの速度を増大させ、これを図15の左手部分に示す。触媒床は、スクリーニング条件下で部分的または完全に流動化させることができる。矢印で示した生成物ガス22は容器58から流出し、上記REMPI法により分析することができる。用いる固体粒子は触媒特性を有することができ、これにより多層触媒反応をスクリーニングする機会を与える。さらに均質液体触媒をたとえば多孔質粒子中に設置して、図15に示したシステムにて蛋白質または溶融塩触媒を固定化することもできる。固定触媒粒子62を液体なしに容器58中へ導入して、図15の右手部分に示したように気体-固体操作条件を得ることもできる。種々異なる多数の方法で作成された触媒粉末を図15に示した容器内に設置して、微小充填床反応器ライブラリを形成させることができる。反応体ガスは充気室36を介して充填床反応器に導入することができ、形成した生成物を上記REMPI微小電極システムにより検出することができる。

#### 【0044】

図16は、モノスライブラリにおける触媒粒子を用いる他の触媒スクリーニング法を示す図である。多くの異なる方法で作成された触媒粒子もしくは粉末62をモノリス構造40のセル内に設置することができる。次いで反応体ガスを触媒粒子62の充填床に通過させると共に小チャンネル／オリフィス43を介し減圧室42中へ放出させる。次いで生成物ジェットは膨張冷却を受け、フォトイオンおよびフォトエレクトロンの発生につきレーザ光線23にかけられる。次いで、発生したフォトイオンもしくはフォトエレクトロンを上記したように微小電極27により検出する。

#### 【0045】

生成物質の光イオン化により発生するREMPIシグナルの程度はその濃度に比例する。さらに、発生シグナルはたとえば用いるUVレーザの出力、フォトイオン／フォトエレクトロンを収集すべく印加するDCバイアス電圧、陽極と陰極との分離間隔、およびレーザ光線に対する微小電極の相対位置などの操作パラメータによっても影響を受ける。触媒ライブラリスクリーニングにつき用いるべき特定システムを最適化させた後、操作変数を固定して測定REMPIシグナルを触媒部位により発生した生成物濃度に直接起因しうるようにする。その結果、触媒ライブラリの定性的（活性対不活性）スクリーニングに加え、本発明のREMPI微小電極技術を用いて触媒の活性および選択性を定量的にランク付けすることができる。触媒的に一層活性な部位は生成物ブルーム中に一層高濃度の生成物をもたらし、これにより一層大きいREMPIシグナルを発生し、同様に低い活性触媒部位はより低濃度の生成物を発生し、これにより一層低いREMPIシグナルを発生する。触媒ライブラリの定量スクリーニングに際し、既知濃度の生成物ガスを含有するガス混合物を先ず最初に反応が生じない条件下でライブラリに順次に通過させ、微小電極応答を記録する。既知生成物濃度に対する微小電極応答を用い、各部位および微小電極の検量を行うことができる。これら検量機能を用いて、活性触媒スクリーニング過程で形成した生成物の定量的濃度を決定する。触媒負荷が異なるライブラリ部位にて相違する場合は、これもこれら部位の触媒活性をランク付けする際に考慮せねばならない。代案として、内部標準をスクリーニング過程に際し反応体供給流に添加して触媒部位の活性および選択性の定

量を容易化させることができる。

【0046】

開示した触媒スクリーニング技術を用いて、一層大きい目的物のスペクトルを得ることができる。2つもしくはそれ以上のレーザ光線エネルギーを順次に用いて生成物ブルームにおける2種もしくはそれ以上の反応生成物を監視することができる、これは触媒選択性を確定すると共に多官能性触媒を見出すのに重要である。たとえば特定生成物の形成を最大化させるだけでなく副生物もしくは汚染物の形成を最小化させる触媒の開発は、環境を認識する製造に際し、その目的が益々重要になりつつある。本発明の実施に際し、各パルスが選択分子を特異的に光イオン化する一連のレーザパルスを用いて種々異なる生成物を順次に監視することができる。レーザ光イオン化および生成物検出が迅速な過程であるため（マイクロ秒における時間尺度）、多官能性触媒活性に関する大きい潜在的触媒ライブラリの迅速スクリーニングは多数の物質の順次検出でさえ達成することができる。

【0047】

或る種の用途にて、触媒反応により形成される生成物は液体状態もしくは固体状態とすることができ、たとえば酵素により触媒される高分子生物分子の反応（すなわちREMPIの直接使用）は触媒活性および選択性をスクリーニングするのに適さない。しかしながらREMPI法は、反応生成物を最初にガス化させれば適用することができる。これはパルス化アブレーションレーザ（たとえばパルス化CO<sub>2</sub>もしくは励起レーザ）を用いて生成物分子を液体表面もしくは固体表面から急速にガス化させて達成することができる。アブレーションレーザを用いる1例を図17に示し、ここではアブレーションレーザ光源63がアブレーションレーザ光線64を発生して生成物分子を液体触媒溶液57の表面からガス生成物ブルーム22中へ急速にガス化させ、これをイオン化レーザ光線23により遮断すると共に生成フォトイオンおよびフォトエレクトロンを上記した任意の微小電極法により検出することができる。

【0048】

上記の開示から、本発明のREMPI微小電極法を用いて反応中間体および反応生成物を監視しうることは明らかである。反応中間体および生成物を監視しう

る能力は、本発明による方法の応用範囲を著しく増大させる。さらに、本発明による測定を何ら遅滞なく実時間で行いうるので、急速な一時的過程を監視することができる。次いで、この能力は触媒機能の一層良好な理解をもたらし、従って新規かつ改良された触媒の開発に役立つ。

#### 【0049】

以下、特定例を示して本発明を詳細に説明するが、これは決して本発明を限定するものでない。

#### 【0050】

本発明の触媒スクリーニング法を、反応  $C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3H_2$  によるシクロヘキサンからベンゼンへの接触脱水素化に用いた。これは充分確立された反応であって、貴重な遷移金属により  $250 \sim 350^\circ C$  の温度範囲にて触媒される [D. M. レブハン等、「シクロヘキサン不均化の速度論およびメカニズムの研究：不可逆性水素移動の例」、ジャーナル・キャタリシス、第111巻、第397頁 (1988)]。

#### 【0051】

支持PtおよびPd触媒（活性炭における0.5%および1.0%のPtおよびPd）をプレシャス・メタルス・コーポレーション社から入手した。次いで、これら触媒、並びに数種の不活性キャリア材料（シリカおよびアルミナ）を図5と同様な5mm×5mmセルにて1列でライブラリ基板に混入した。触媒および不活性キャリア材料につきアドレスは次の通りであった：

部位No.	1	2	3	4	5	6	7	8
材料	不活性	0.5%	不活性	1.0%	不活性	不活性	1.0%	0.5%
	Pt		Pd		Pt		Pd	

次いで触媒ライブラリを反応器に入れて、アルゴンガス流の存在下に  $300^\circ C$  まで加熱した。反応器内の熱電対により測定して定常状態の操作温度が確定された後、シクロヘキサン反応体流を導入した。反応体流の組成は、アルゴンガスをスパーチャーにより約  $25^\circ C$  にてシクロヘキサン液にバブリングさせて作成されたアルゴンガスにて13%のシクロヘキサンであった。

#### 【0052】

ライブラリスクリーニング法は、シクロヘキサンと水素とアルゴンとの混合物におけるベンゼンの明瞭な検出を要求する。ベンゼンREMPIイオンを選択的に生成するのに適する*l i v*レーザ波長を、レーザ光イオン化飛行時間マスペクトロメータ(TOF-MS)を用いて別の試験で確認した。それぞれアルゴンにおける約50 ppmの濃度のシクロヘキサンおよびベンゼンのガスパルスを変化弁によりTOF-MSの減圧室中へ膨張させ、得られたジェット/分子光線を258~262 nm範囲のパルス化UVレーザ光線により交差させて、その光イオン化および質量スペクトルを発生させた。このUVレーザは約100  $\mu$ J/パルスのエネルギーを有し、クマリン500染料を用いる染料レーザから得られた。これら測定は、258~262 nmUVレーザにより発生するREMPIイオンが専らベンゼン(質量78)の光イオン化に基づくものであり、シクロヘキサンにつき質量84またはアルゴンにつき40、または水素につき2にてフォトリオンが検出されなかったという結論をもたらした。質量78における親ベンゼン以外のピークは検出されなかった。図18はTOF-MS技術により測定されたベンゼンおよびシクロヘキサンのREMPIスペクトルを示す。図18から明らかなように、ベンゼンは259.7 nmにて出発する主たるREMPIピークを示し、シクロヘキサンからの関与は存在しない。

#### 【0053】

ベンゼンおよびシクロヘキサンのREMPIスペクトルをも微小電極法により1気圧および室温にて測定した。アルゴンキャリアガスにおけるシクロヘキサンおよびベンゼンを、258~262 nm範囲におけるパルス化*l i v*レーザ光線をプローブ先端部の1~2 mm以内で通過させて光イオン化させた。電源からの+500 VのDCバイアスを陽極に印加してフォトリオンを収集した。得られたREMPIスペクトルを図19に示し、これは図18に示したTOF-MSにより得られるスペクトルと同様であると共に、予想されるスペクトル拡大が室温および1気圧の条件下で観察された。これは、259.7レーザの使用がシクロヘキサンとアルゴンと水素との反応器システムにおける存在下に専ら効率的なベンゼンREMPIイオンの生成をもたらすことを示す。

#### 【0054】



図9に示した反応器システムを用いて上記したように列における8個のライブラリ部位を介しアルゴンキャリアガスにおけるシクロヘキサンを通過させた。259.7nmレーザ光線をライブラリ部位からの生成物ブルームに通過させると共に、8個の各部位の近傍で検出されたベンゼンREMPIシグナルを図20に示す。これら測定値は1つのレーザショットにより得られたデータに対応し、各シグナルはミリ秒の程度にて迅速な立上がりおよび遅延時間を示した。図20から明らかなように部位2、4、7および8に位置する微小電極は、これら部位におけるPtおよびPd触媒の存在に一致して顕著なベンゼンシグナルを採取した。或る程度のREMPIシグナルが部位1、3、5および6でも検出されたが、これら部位における触媒の不存在と一致して顕著に低かった。明らかに、或る程度のベンゼンが反応器内に存在する低ガス流量および循環パターンに基づき反応器バルクガスに存在し、これら両者は反応器からの反応生成物の迅速除去を減少させる。より小さい反応器室、モノリス構造体の使用、または他のライブラリ設計はこの問題を減少させる。しかしながら図19は、本発明の方法がライブラリにおける活性部位と不活性部位とを迅速かつ明瞭に区別したことを示す。反応器排気ガスをスクリーニングに際し259.7nmレーザ光線を用いるTOF-MSにより分析して、ベンゼン以外の物質が測定微小電極シグナルに関与したかどうかを確認した。質量78を有するもの以外のフォトイオンは検出されなかった。

#### 【0055】

図20に示した測定REMPIシグナルの程度に基づき、触媒部位の相対的活性は $7 > 2 > 4 > 8$ であると思われる。これら結果はこれら部位におけるPdおよびPt市販触媒の相対的負荷に一致し、PtがPdよりも一層活性なシクロヘキサン脱水素化触媒であることをも示唆する。これら知見は従来の触媒反応器システム[D. M. レーボン等(1988)、上記およびK. アーメッド等、「支持ニッケルおよび白金触媒におけるシクロヘキサンおよびシクロヘキセンの脱水」、ケミカル・エンジニアリング・ジャーナル、第50巻、第165頁(1992)]を用いた結果と一致する。

#### 【0056】

上記説明および例にて特定された条件は本発明の触媒スクリーニング技術の用途を例示することを意味することが認識されよう。当業者は、この説明および例から本発明の方法を用いて任意の反応につき触媒をスクリーニングしうることを推測しうるであろう。反応条件は、スクリーニング法における改変なしに広範囲に変動させることができる。たとえば反応温度は室温（たとえば25℃）から高温（たとえば1000℃）まで容易に変動させることができる。同様に、圧力は減圧（たとえば $10^{-4}$  トール）から高圧力（たとえば500気圧）まで変動させることができる。スクリーニング法は、純成分（100%）から極めて薄い流れ（たとえば数100 ppm）に到る広範囲の反応体供給濃度を容易に許容することができる。

#### 【0057】

併合触媒ライブラリはたとえば薄膜附着、リトグラフィー、エッチング、プラズマ処理などの集積回路製造工程を用いて小反応器を機械加工することによっても発生させることができる。この手法はR. スリニバサンにより「接触部分酸化反応のための微小加工反応器」、A I C h E ジャーナル、第43巻、第3059～3069頁（1997）に記載されたようにアンモニアの接触酸化につきチップ上の反応器を作成すべく最近使用されている。受動的であるモノリスもしくは蜂巣構造とは異なり、微小機械加工反応器は流動および温度センサと加熱素子と操作条件を制御するアクチュエータとを一体化することもできる。本発明において、多数の微小反応器は任意適する集積回路製造順序を用いて並列で作成される。各微小反応器システムは反応体供給の通路と、触媒反応と、生成物出口と照射アクセスとを含む。これら通路は、たとえばシリカもしくはアルミナのような不活性ウェファー基板またはたとえば不活性材料で被覆された金属などこの種の不活性フィルムにより被覆される材料の湿式もしくは乾式エッチングにより機械加工することができる。各反応帯域の出口通路は、生成物 R E M P I イオンの検出につき微小電極を取容するよう充分大きくせねばならない。検知、流動および温度の各コントローラをウェファーにおける個々の反応器部位に埋設することもできる。さらに、電気回路を埋設して触媒反応を電気化学的に制御することもできる。種々異なる触媒材料を種々異なるライブラリの反応器通路に各種の技術、た

例えばスパッタリング、レーザアブレーション、熱もしくはプラズマ増大化学蒸着などマスクの使用により沈着させることができる。代案として、触媒はマイクロジェットもしくはマイクロドロップディスペンサの支援による溶液技術を用いて反応器通路に沈着させることもできる。これらディスペンサを用いて、触媒粒子を含有するスラリーを沈着させることもできる。溶液技術を用いる場合、反応器通路は必要量の液体および／またはスラリー触媒先駆体を含有するよう反応帯域にて改変することができる。これは、たとえば液体もしくはスラリー触媒先駆体混合物を回収するため反応器通路の中央領域に貯槽を機械加工して得ることができる。これら貯槽は任意の形状とすることができ、内部バッフル、アクチュエーターおよびセンサを有して触媒の作成およびスクリーニング過程の際の反応器の操作を一層良好に制御することができる。さらに貯槽を微小反応器に沿った種々異なる位置に設置して圧力低下、反応体予熱および生成物急冷の各条件を制御することも可能である。触媒先駆体の液体および／またはスラリー混合物を、マイクロジェットもしくはマイクロドロップディスペンサーおよびロボットを用いて貯槽中へ導入することもできる。液体を添加した後、攪拌をたとえば機械的振動、マイクロアクチベータもしくは音波処理により誘発させて、液体もしくはスラリー混合物の混合を確保することができる。触媒先駆体をディスペンスした後、得られた混合物を触媒の形成につき熱および化学処理する。これら処理過程は乾燥、焼成、酸化、還元および活性化を包含する。

#### 【0058】

図21および図22は、本発明による単一微小反応器システムの底部を示す略図である。図21は薄膜もしくは固体粒子触媒沈着法に適する微小反応器を示し、図22はさらに溶液系触媒沈着プロセスに適する微小反応器を示す。各図面において、不活性微小反応器本体70は図21に帯域72としておよび図22では拡大貯槽触媒帯域73として示した触媒帯域に到る反応体供給通路71を備える。図22に示したように、バッフル構造74を貯槽73に位置せしめることができる。この種のバッフル構造は、たとえば触媒につき追加露出表面領域を与えると共に或る種の反応に好適な混合を誘発させると言う多くの作用を有しうる。生成物は出口通路75を介し反応容器から流出する。反応体供給流および生成物流

を矢印で示す。出口通路75を隔離すべく光学アクセス窓を有する活性化照射通路76を設けて、活性化照射線77の通路を出口通路75を通過する生成物流に指向させる。図21は外部微小電極78を示し、図22は上記したように検出用のフォトエレクトロンもしくはフォトイオンを回収すべく活性化照射線77の近傍にて出口通路75に位置せしめた内部微小電極を示す。内部微小電極84は微小反応器本体70に取り付けられ、たとえば生成物出口通路の底壁部、側壁部もしくは頂壁部に埋設し、従って微小反応器本体の一体的部分である。これら内部微小電極は生成物出口通路壁部と整列することができ、或いはこれらから突出させることもできる。内部微小電極には、微小電極を作動させると共に検出信号を検出測定機器まで移動させる適する配線を設ける。これら配線および接続部は、加工に際し微小反応器本体に確立マイクロエレクトロニクス製造技術により埋設される。

#### 【0059】

上記参照符号が同じ意味を有する図23は単一の不活性微小反応器本体70における微小反応器の列を示す。任意の個数の微小反応器を、微小反応器の寸法および基板ウェファの物理的特性に応じ列として存在させることができる。しかしながら、各微小反応器72は任意の寸法とすることができ、約0.1~2mmの程度の幅の反応器チャンネルが加工およびその後のスクリーニング過程につき最も適している。反応体充気室79を各反応体供給通路72と液体連通させて反応体を各微小反応器に分配する。反応体充気室79は各微小反応器に対し同様な流体流量を確立するよう充分大にし、ただし微小反応器の圧力低下特性は同様となるようにする。代案として流動センサおよびアクチュエータを各微小反応器に加工して、これら微小反応器のそれぞれの液体流量を独立制御することもできる。異なる触媒を各微小反応器に、たとえば記載された任意の技術により設置することができる。これら触媒の物理的形態は符号86で示したような薄膜または符号85で示したような粉末とすることができ、単一のベースウェファからの微小反応器列の加工は活性化用照射通路76と微小電極84との良好な整列を確保し、これによりスクリーニング過程を促進する。内部電極84は、微小電極を作動させると共に検出信号を検出測定機器まで移動させる内部配線を可能に

する。代案として別途かつ異なる電極、すなわち陽極につき1個および陰極につき1個、を反応器の異なる壁部に埋設して作動およびシグナル検出を行うことができる。適するコネクタを列の外部に位置せしめて電源および検出測定機器へ選択切換により全列を容易な接続することができる。反応体供給流および生成物流を矢印で示す。

#### 【0060】

微小反応器ベース層の加工に続き、不活性カバーウェファー80を不活性微小反応器ベース70に結合させて図24に示したように微小反応器列をカバーし、各微小反応器システムを隔離すると共に反応体の流れを微小反応器列に流入させかつ生成物を流出させることができる。図24は、上記で開示した微小反応器本体70に取り付けた内部微小電極84に関し説明したと同様にカバーウェファー80に取り付け或いは埋設された内部微小電極87を示す。内部配線88は各微小電極87から外部コネクタ89まで延びて、各微小電極を作動させると共に各微小電極から検出機器まで検出シグナルを移送する。代案として、別途の電極をベース70に埋設してシグナル検出および/または電力供給することもできる。図25に示したように、図24で示した個々の扁平微小反応器列を垂直方向に積層して複数の扁平微小反応器列の三次元構造を得ることにより図12に示したと同様に多数の試料の迅速分析を行うこともできる。微小反応器列は、隣接する列を互いに固定関係で維持するよう任意適するファスナーを有することができる。微小電極はDC電源により作動され、各微小電極からのシグナルを多チャンネルセレクタを介し測定機器に供給する。

#### 【0061】

図26は図24に示したような微小反応器列91を示し、容易な取り扱いおよび触媒スクリーニングへの接続につき微小反応器列の枠体92に設置することができる。微小反応器列は、可逆矢印で示したように枠体における開口部に嵌合する。反応体供給部を枠体を介し微小反応器列の反応体供給マニホールドに矢印で示したように設け、生成物は矢印で示したように枠体から流出する。照射通路93を枠体92を介し照射射光線77の入口および出口につき整列して設け、上記したように微小反応器本体70における照射通路76に貫通するようにする。枠

体は、微小反応器列の内部配線 8 8 に 1 端部にて接続すると共に電源および検出測定機器に他端部にて接続するよう内部配線 9 4 を有する。複数の微小反応器列枠体の内部配線は単一のコネクタを介し外部配線に接続することができる。これら枠体はさらに、単一の供給物供給が反応体を複数の微小反応器列－枠体アセンブリに供給しうよう配置された反応体供給マニホールドを有することもできる。さらに枠体は、この枠体に組み込まれた加熱素子を介し微小反応器列を温度制御することもできる。微小反応器列－枠体は、隣接する微小反応器列枠体アセンブリを接続する任意適する手段を有することができる。

#### 【0062】

複数の微小反応器－枠体アセンブリを、図 2 5 に示したと同様に垂直方向で接続することもできる。図 2 7 に示した他の具体例においては、微小反応器列－枠体アセンブリ 9 5 を並列関係で水平方向に接続することもできる。照射通路 9 3 の整列は、大きい触媒ライブラリの評価に際し 1 つの照射線 7 7 を使用することを可能にする。

#### 【0063】

スクリーニングは、既知量の反応体ガスを潜在的触媒と接触する微小反応器列に通過させて反応生成物を形成させ、これらを適する調整自在な照射光線を活性化用照射通路 7 6（流体隔離をもたらすアクセス窓を有する）に通過させて活性化させ、生成物出口通路 7 5 に生成 R E M P I イオンを形成させることにより行われる。これら生成 R E M P I イオンは出口通路内の微小電極により検出され、上記したように測定される。スクリーニングに際し、微小反応器列は全列を温度制御するための炉内に位置せしめることができ、或いは各微小反応器の温度を微小反応器加工過程に際し微小反応器中に組み込まれたセンサおよび加熱素子を用いて独立制御することもできる。代案として、温度制御は枠体により設けることもできる。

#### 【0064】

図 2 8 および図 2 9 は、異なる微小反応器列および本発明によるマイクロドロップ／マイクロジェット技術を用いる併合触媒ライブラリ作成およびスクリーニング法の他の実施例を要約する。工程 1 は、所望の通路を形成させると共に溶液

付着に際し液体を保持するプラグを用いた触媒ライブラリ不活性基板の作成を示す。工程2は、触媒反応帯域の貯槽に対する触媒先駆体溶液付着を示す。工程3は、当業界で周知された方法による触媒の乾燥および焼成を示す。工程4は、通路を形成させるべく用いたプラグの除去による生成物出口通路の開口を示す。工程5は、微小反応器列を介する適するガスの通過による触媒の形成および／または活性化を示す。工程6は、反応体ガスを各微小反応器における触媒と接触させて通過させ、特定イオンの形成を促進するエネルギーレベルの照射線を各生成物流に通過させ、さらに微小電極収集により生成イオンもしくは電子を活性化照射線の近傍で検出することによる微小反応器の列における触媒のスクリーニングを示す。

#### 【0065】

以上、本発明を或る種の好適具体例に関し説明すると共に多くの詳細を例示の目的で示したが、本発明は他の具体例も可能であると共に、ここに説明した詳細を本発明の基本的原理を逸脱することなく相当に改変しうることは当業者に明らかであろう。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

生成物のREMPI微小電極検出の原理を示す図である。

##### 【図2】

物理的マスクによる触媒ライブラリの反応体接触により形成された生成物のREMPI微小電極検出を示す図である。

##### 【図3】

専用反応体供給チューブを介する触媒ライブラリの反応体接触により形成された生成物のREMPI微小電極検出を示す図である。

##### 【図4】

傾斜した試験部位を有する図3と同様な図である。

##### 【図5】

流過多孔質部位による触媒ライブラリの反応体接触により形成された生成物のREMPI微小電極検出を示す図である。

## 【図6】

モノリス構造における触媒被覆の触媒ライブラリの反応体接触により形成された生成物のREMPI微小電極検出を示す図である。

## 【図7】

REMPI微小電極検出のための生成物の膨張冷却を用いるモノリス触媒ライブラリを示す図である。

## 【図8】

列REMPI微小電極検出による平プレート固体触媒ライブラリを用いる反応器を示す図である。

## 【図9】

反応体流過多孔質部位を有する平プレート触媒ライブラリと列REMPI微小電極検出とを用いる反応器を示す図である。

## 【図10】

全部位の同時的REMPI微小検出を有する図9に示した反応器の平面図である。

## 【図11】

列REMPI微小電極検出による反応体流過を含むモノリス固体触媒ライブラリを有する反応器を示す図である。

## 【図12】

全部位の同時的REMPI微小検出を有するモノリス触媒ライブラリを含む反応器を示す図である。

## 【図13】

生成物のREMPI微小電極検出による均質触媒部位のための反応体接触を含む触媒ライブラリを示す図である。

## 【図14】

生成物の列REMPI微小電極検出による反応体流過を含む均質触媒ライブラリを有する反応器の図である。

## 【図15】

ガス分配および生成物のREMPI微小電極検出による触媒接触のための固体



触媒粒子を用いる触媒ライブラリを示す図である。

【図16】

REMPI微小電極検出のための生成物の膨張冷却を含む反応体流過による不均質触媒ライブラリを示す図である。

【図17】

生成物のREMPI微小電極検出のための固体および気体生成物をガス化させるアブレーションレーザを用いる触媒ライブラリを示す図である。

【図18】

TOF-MSによるベンゼンおよびシクロヘキサンの分子ビームREMPIスペクトルを示す図である。

【図19】

ベンゼンおよびシクロヘキサンの微小電極REMPIスペクトルを示す図である。

【図20】

ベンゼン生成のための触媒ライブラリ部位活性のスクリーニングから得られる微小電極REMPIシグナルを示す図である。

【図21】

本発明の単一微小電極の1実施例を示す図である。

【図22】

溶液沈着に適する本発明の単一微小反応器システムの他の実施例を示す図である。

【図23】

単一本体における微小電極の列を示す図である。

【図24】

カバーウェファァーを有する単一本体における微小反応器の列の他の実施例を示す図である。

【図25】

図24に示した微小反応器の垂直積層列における触媒ライブラリを示す図である。;

## 【図26】

フレーム中に嵌入する図24に示した微小反応器列を示す図である。

## 【図27】

隣接並列配置にて配置された、図26に示したフレームにおける微小反応器の列を示す図である。

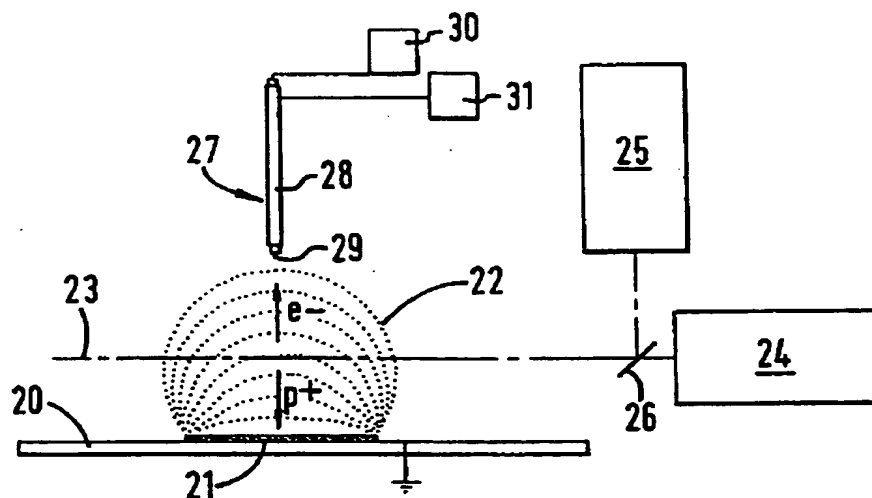
## 【図28】

本発明の1実施例による併合触媒ライブラリ作成およびスクリーニングを要約する図である。

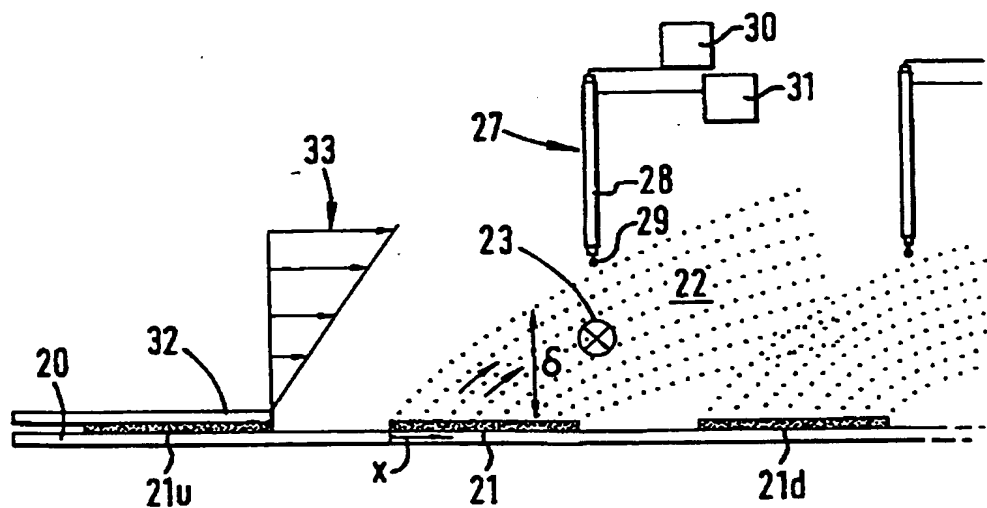
## 【図29】

図28の分図である。

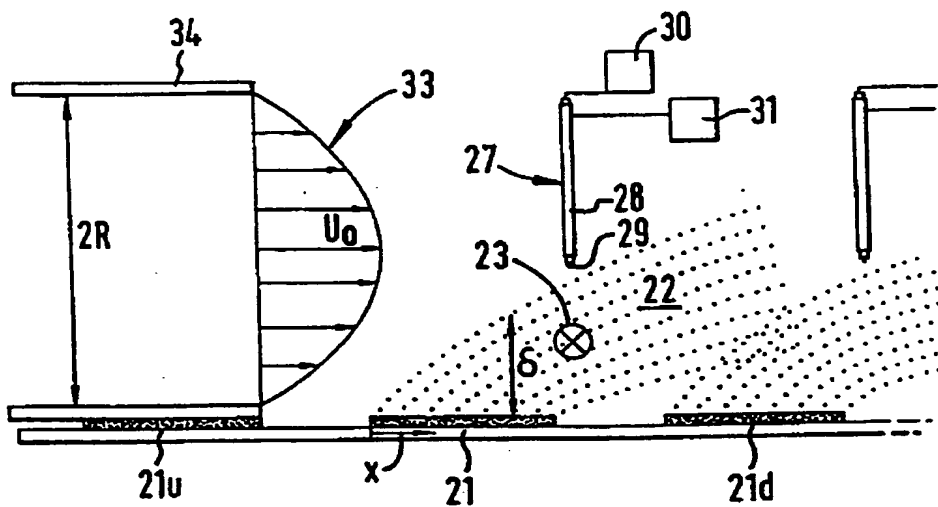
## 【図1】



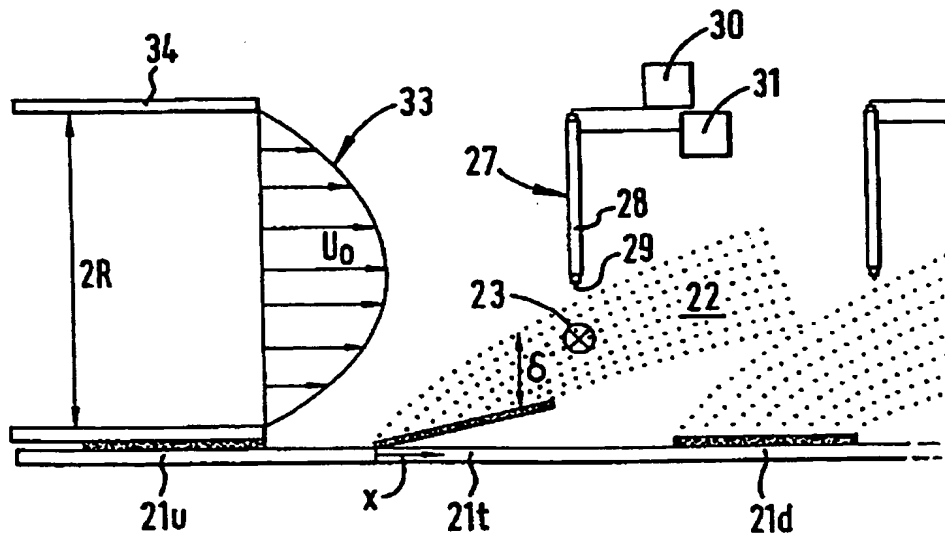
【図2】



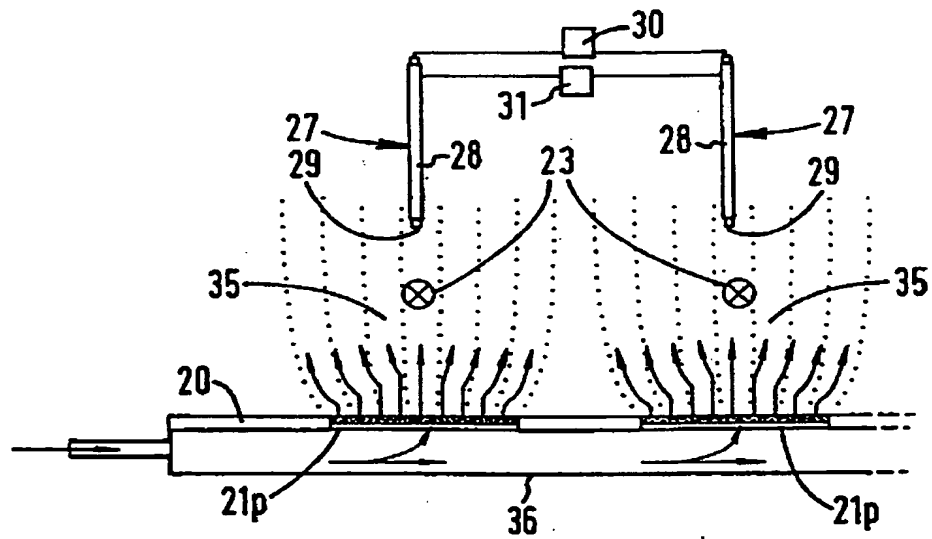
【図3】



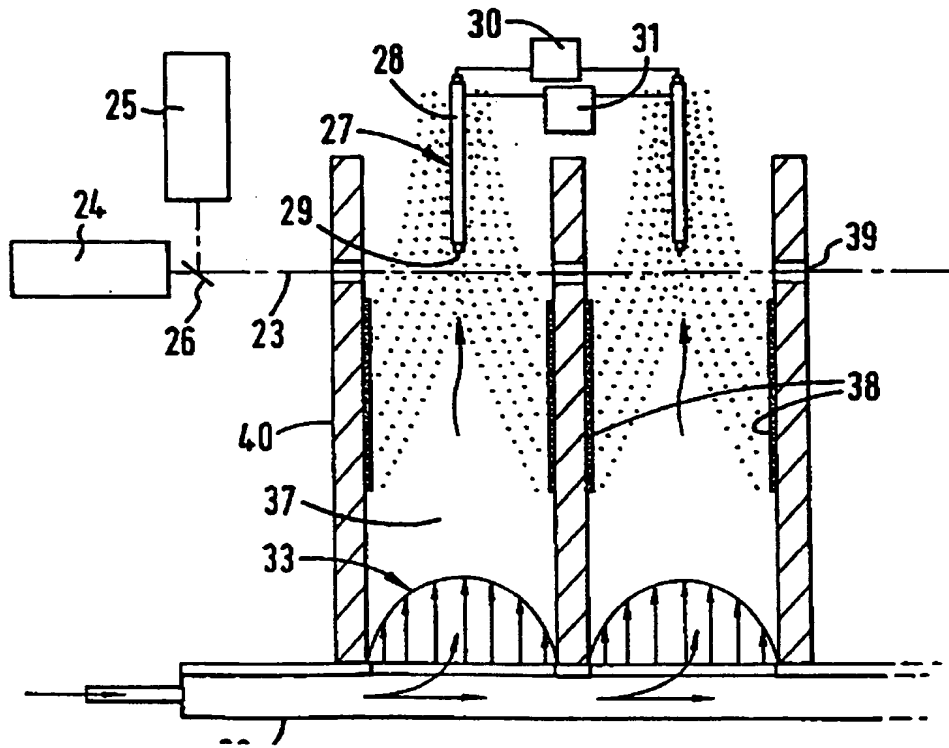
【図4】



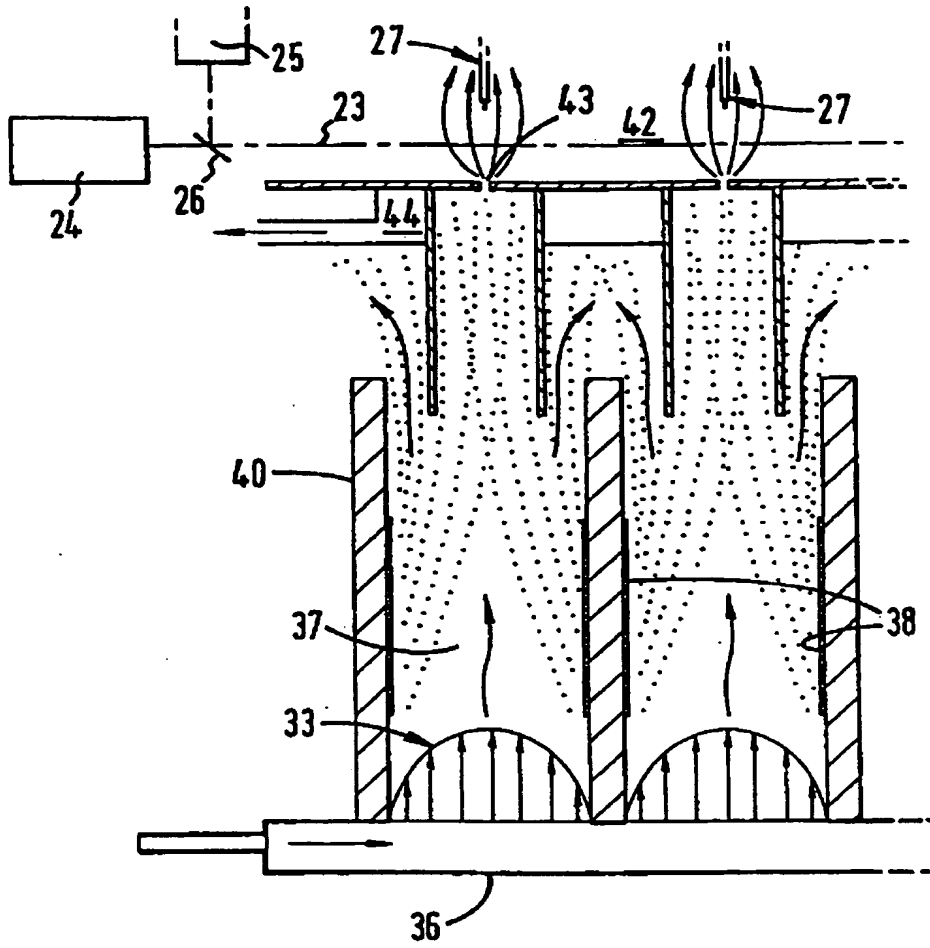
【図5】



【図6】

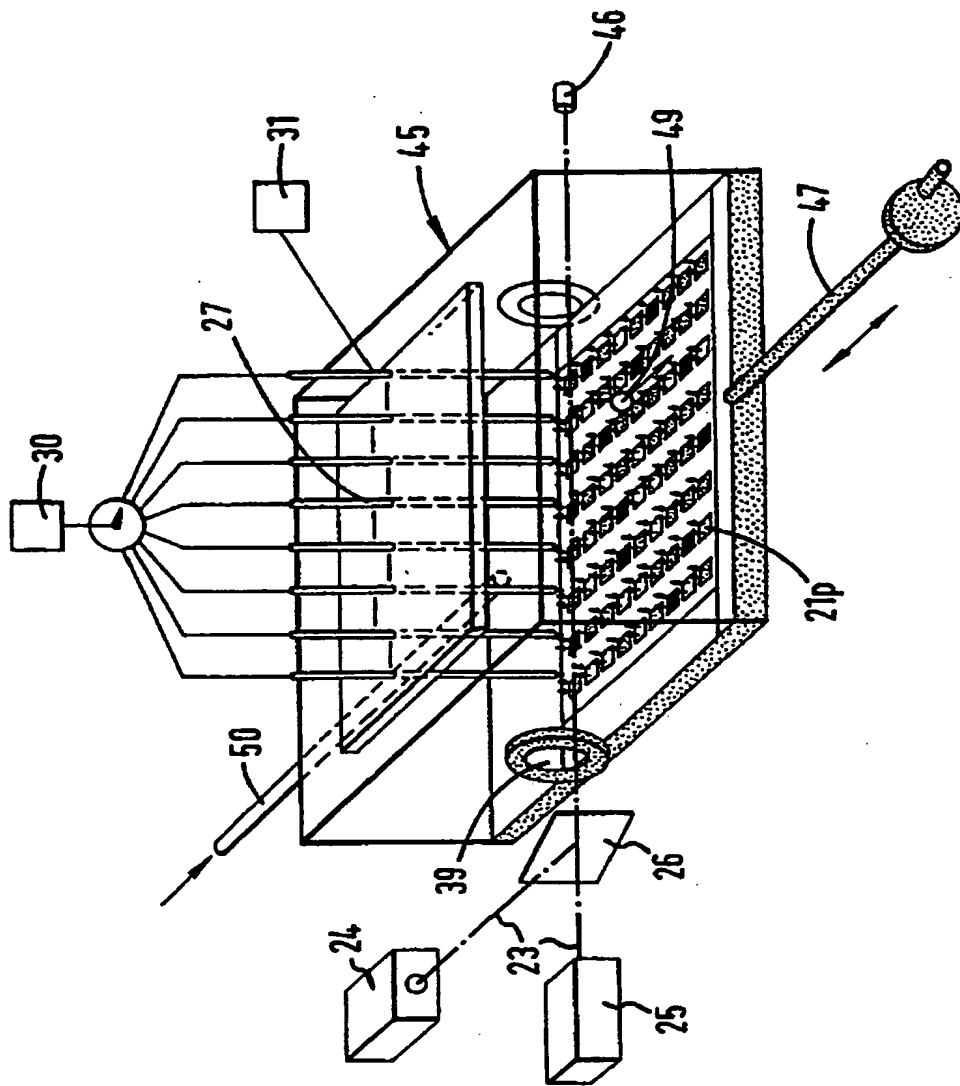


【図7】



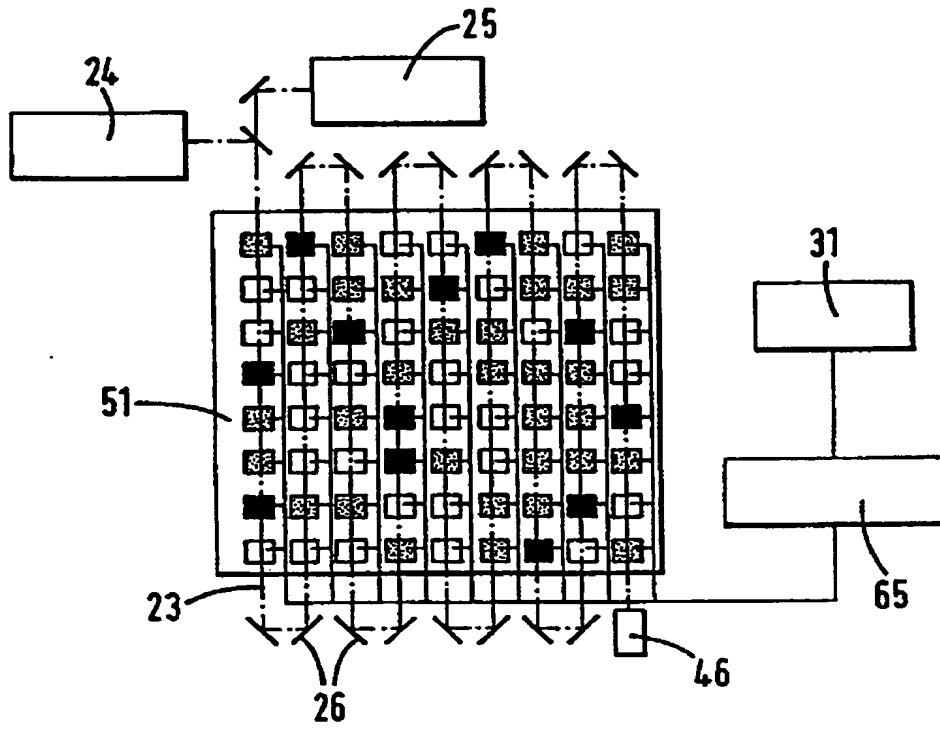


【図9】



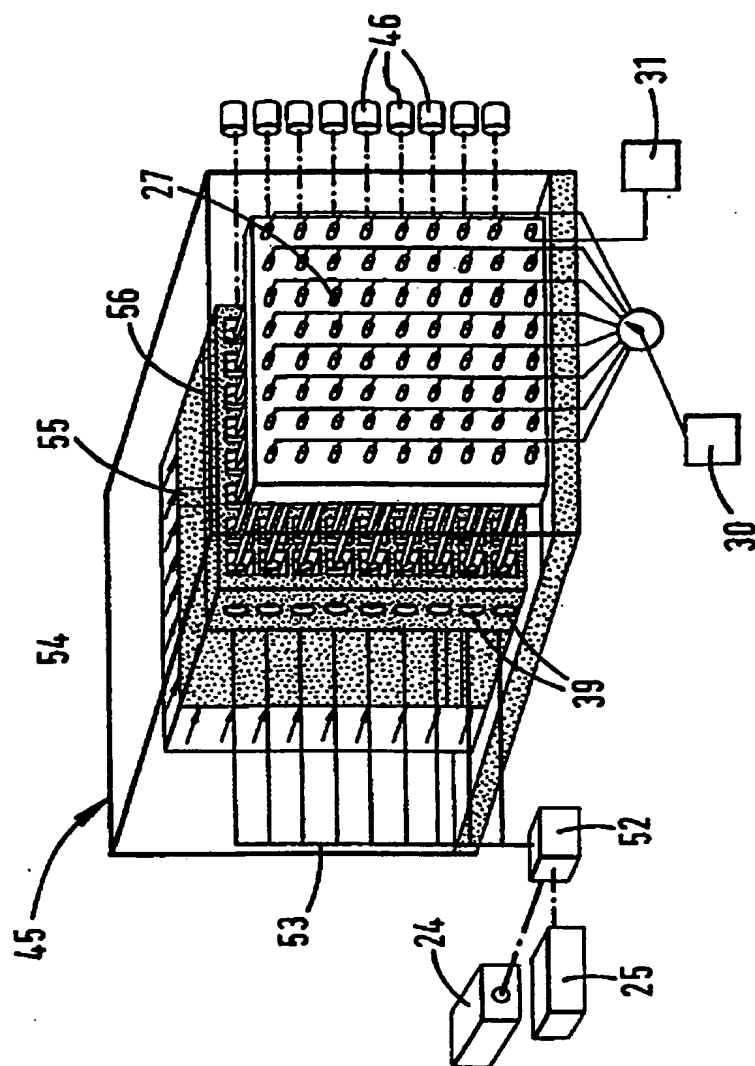


【図10】

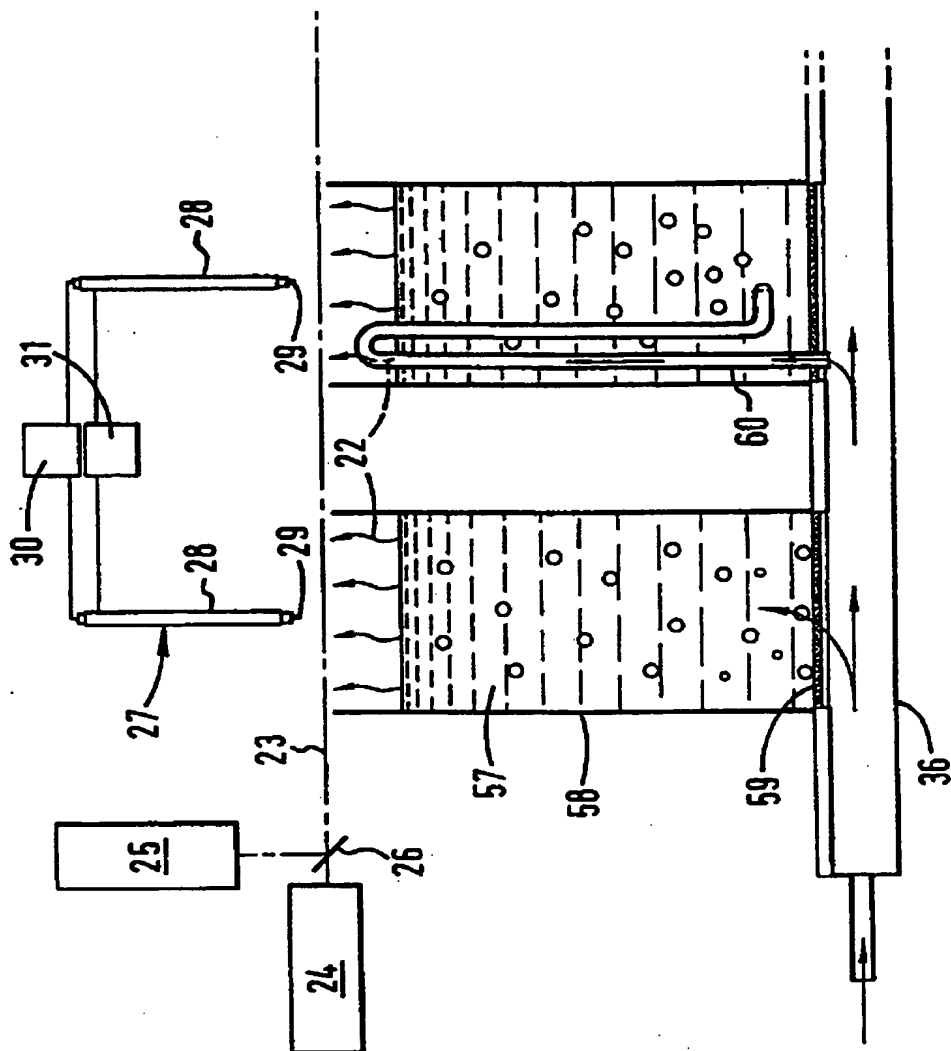




【図12】

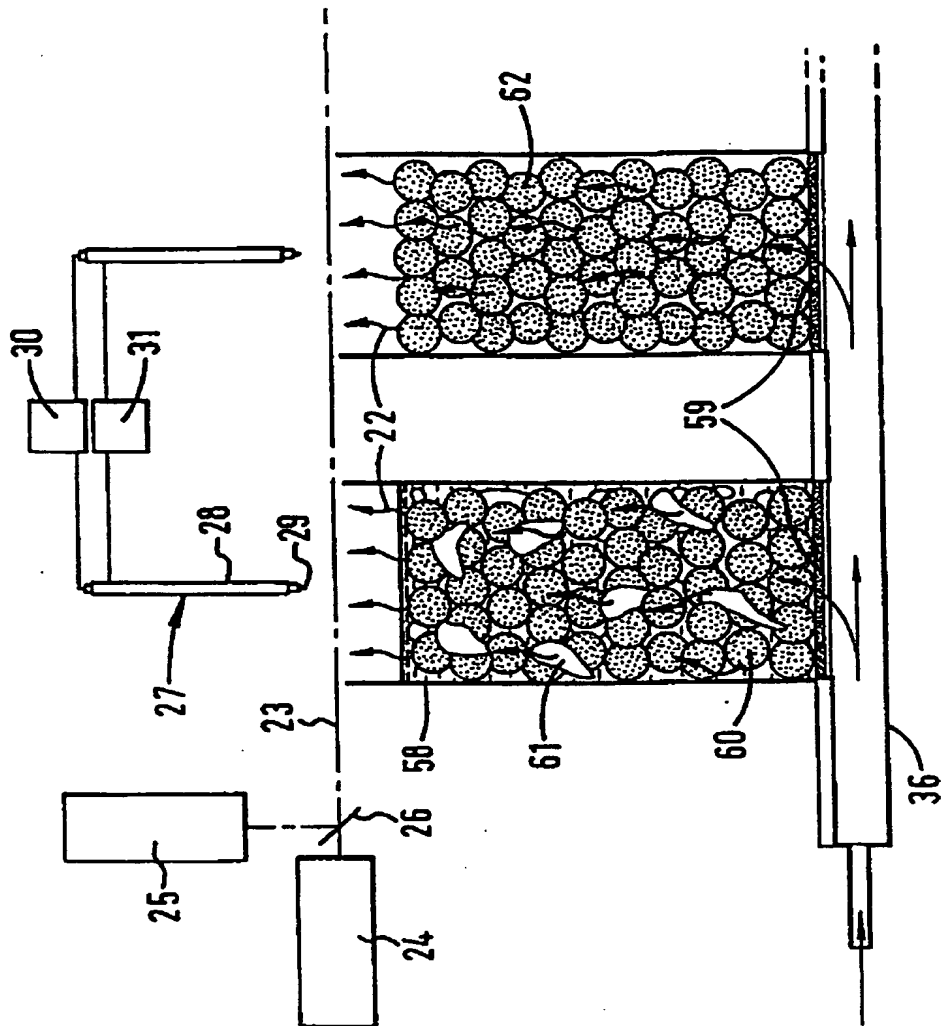


【図13】

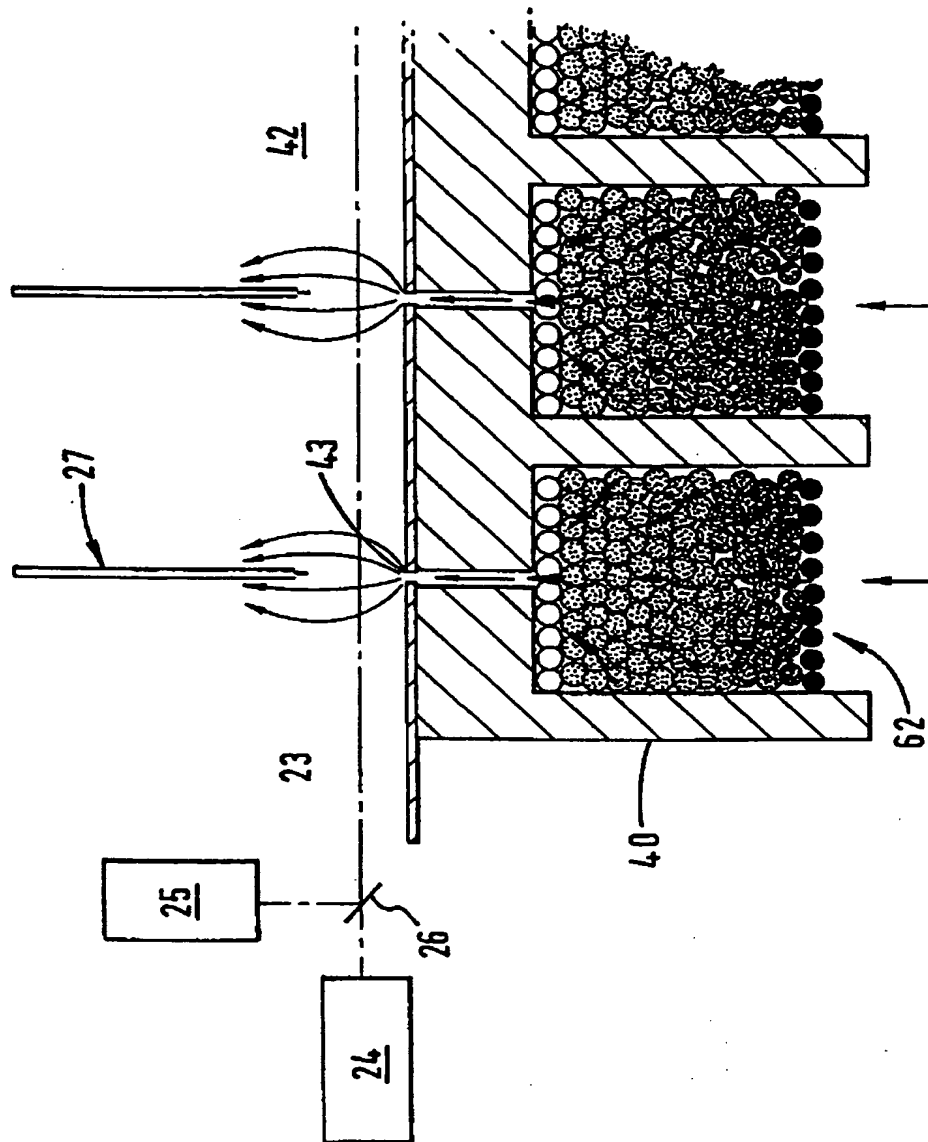




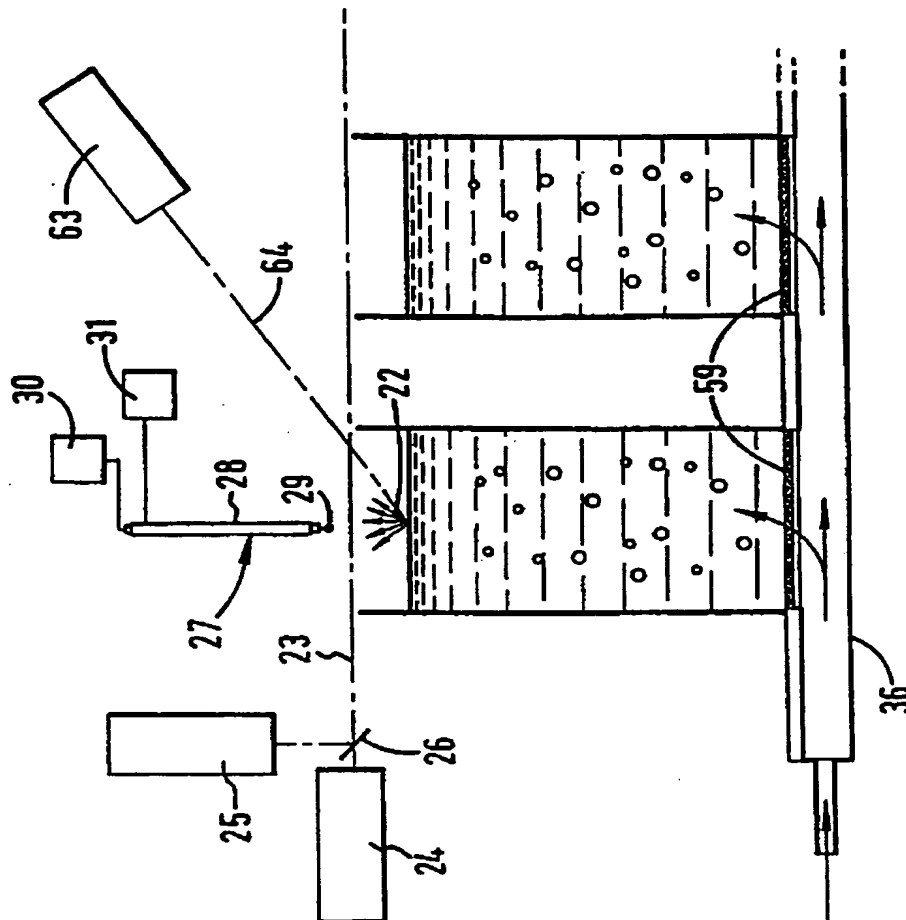
【図15】



【図16】

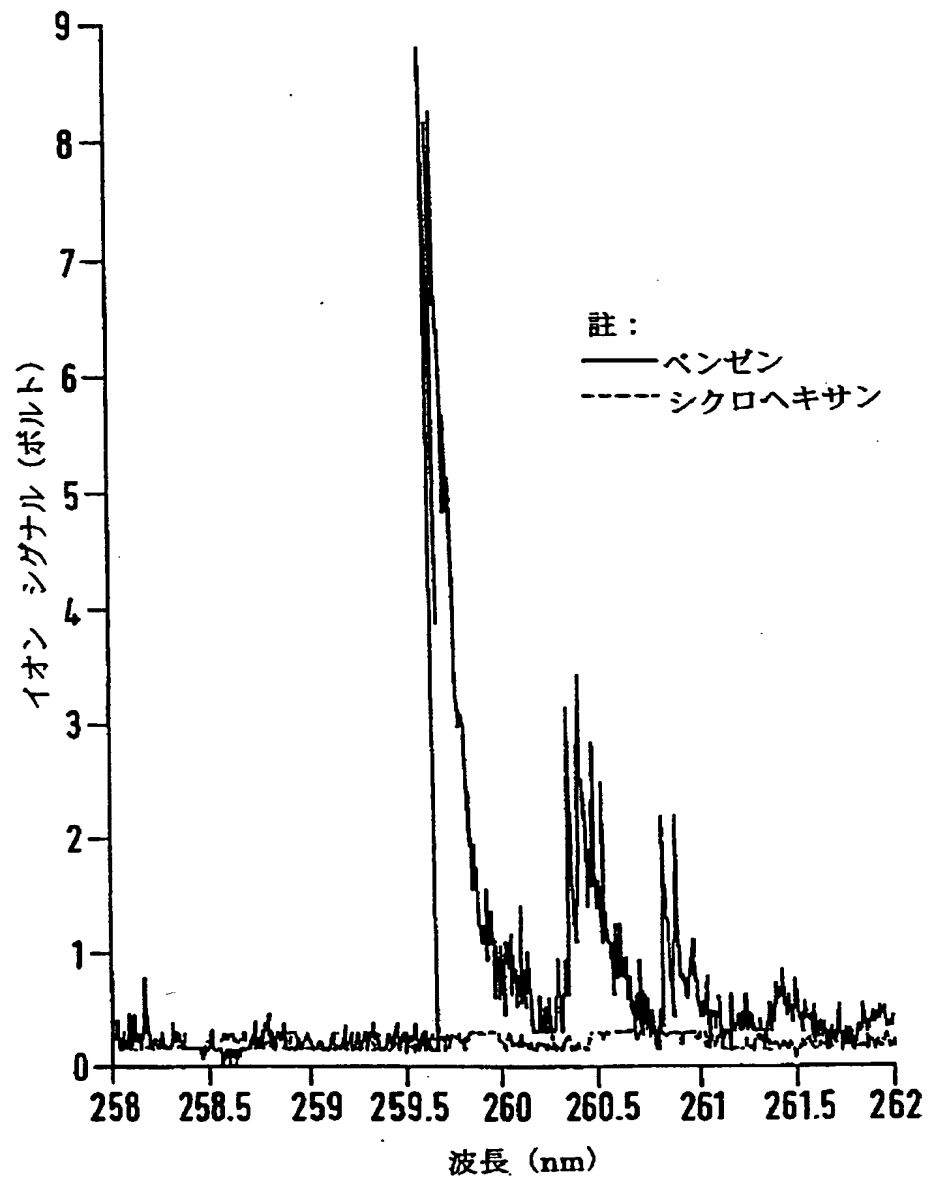


【図17】

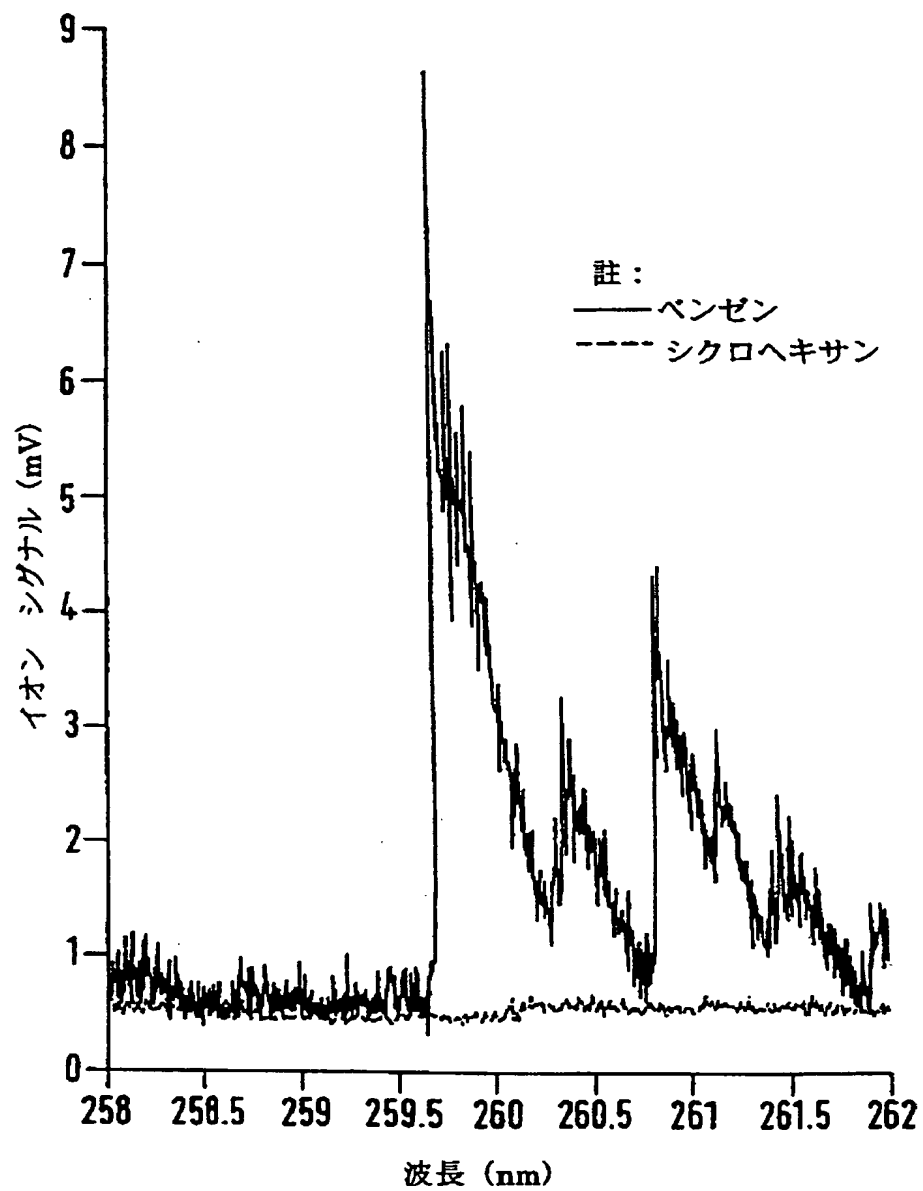




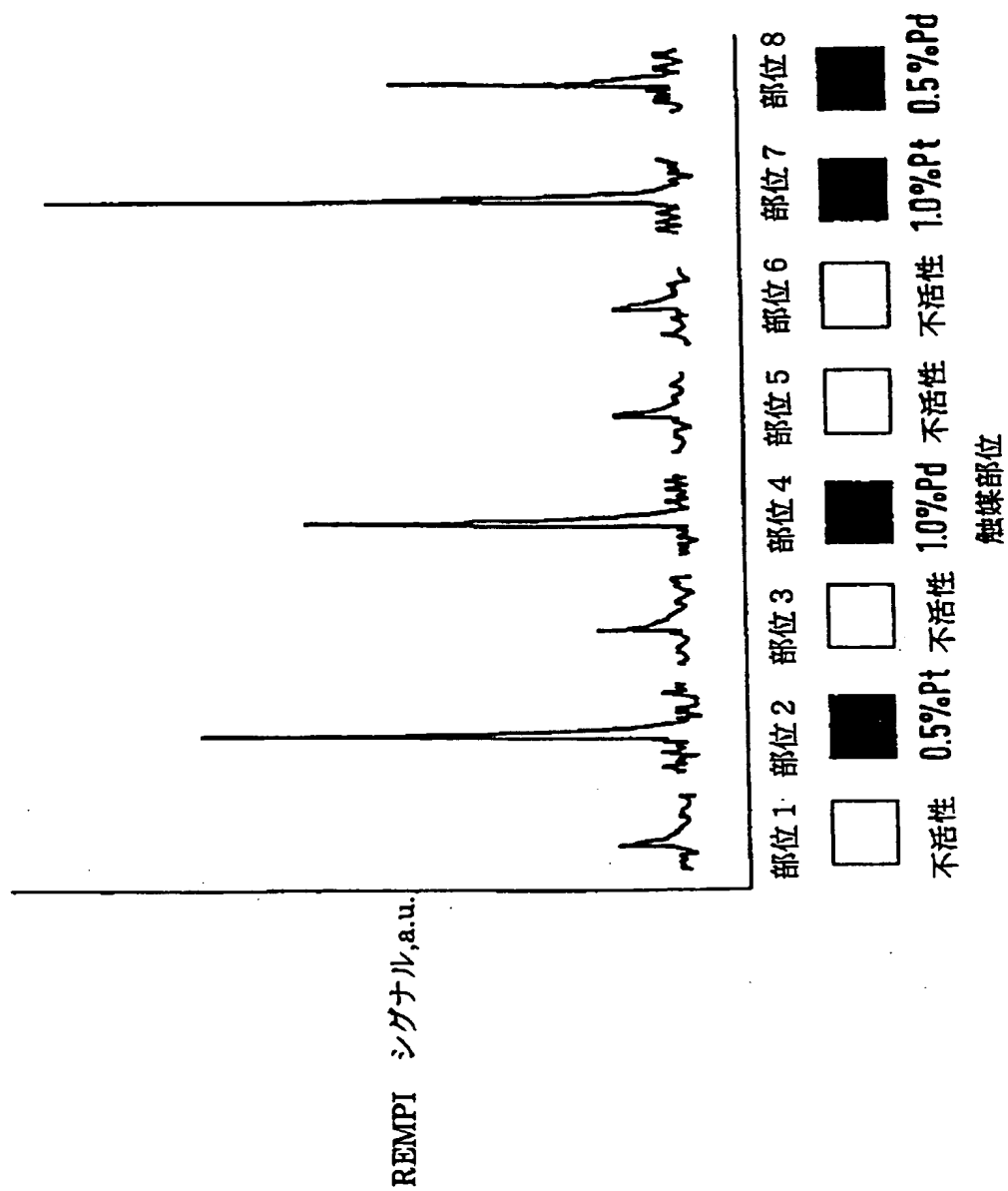
【図18】



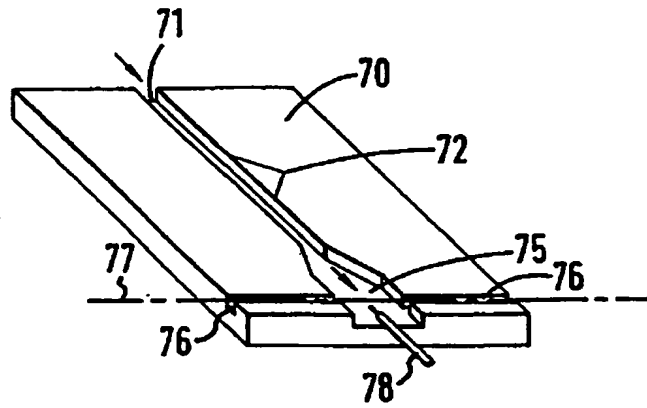
【図19】



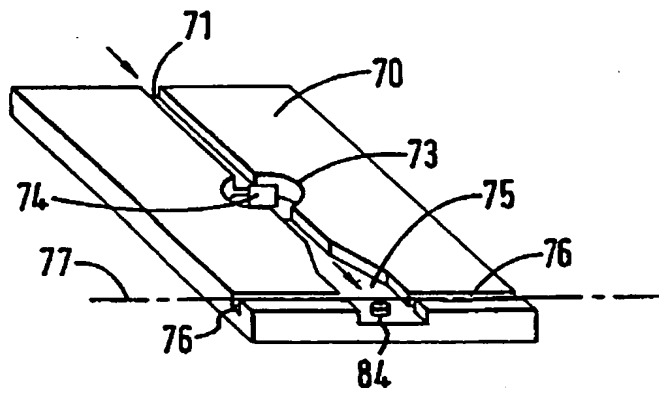
【図20】



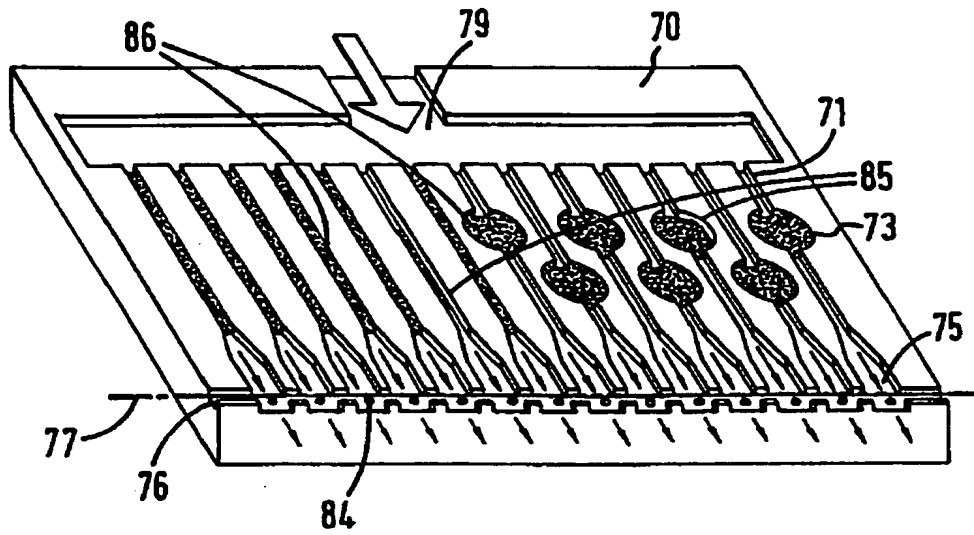
【図21】



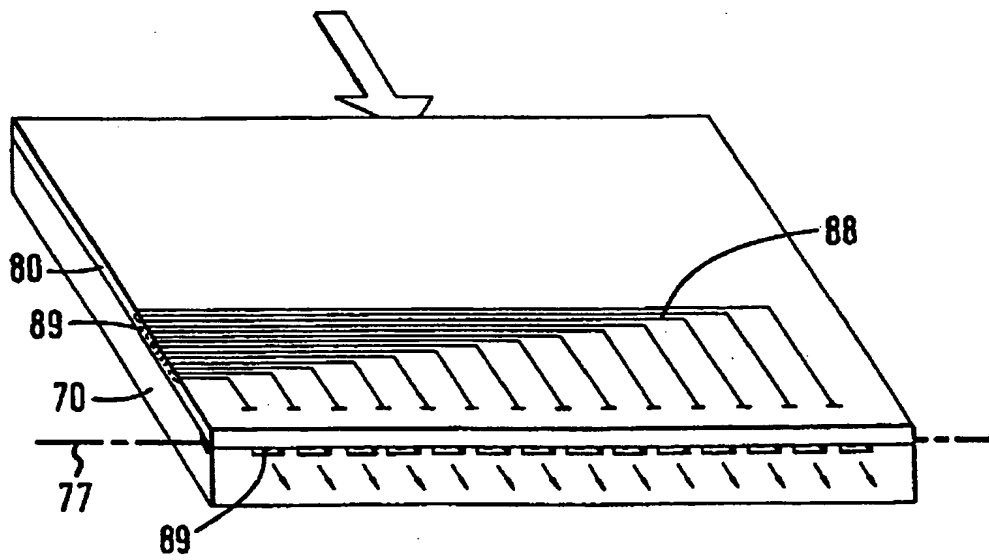
【図22】



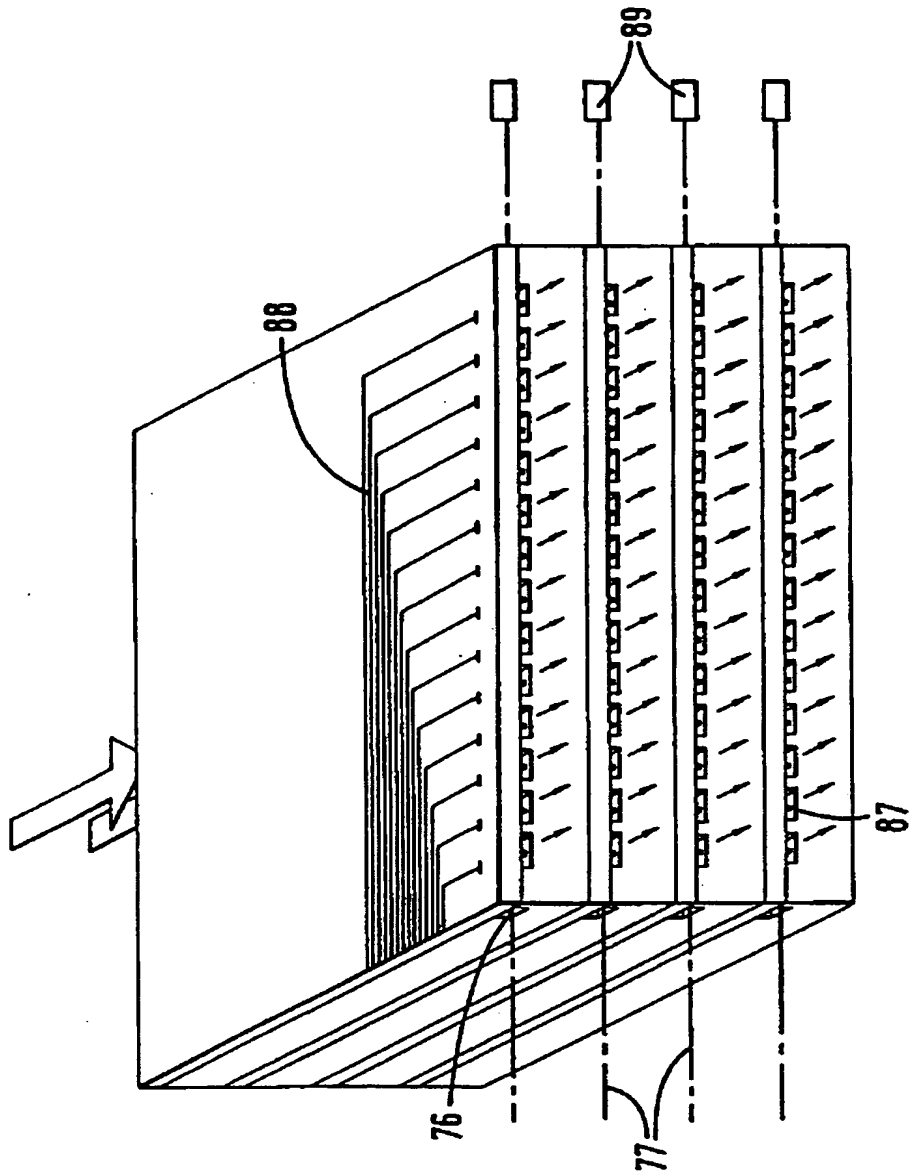
【図23】



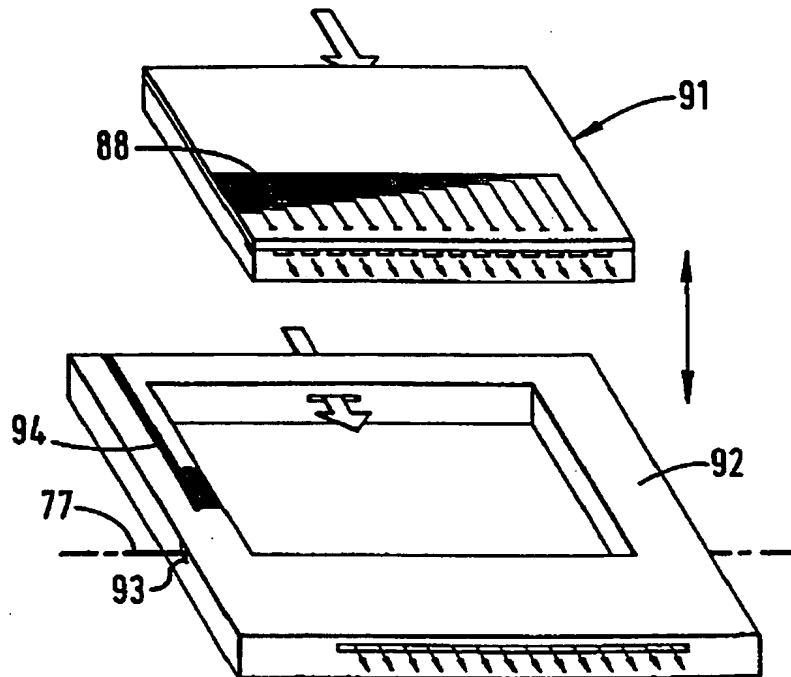
【図24】



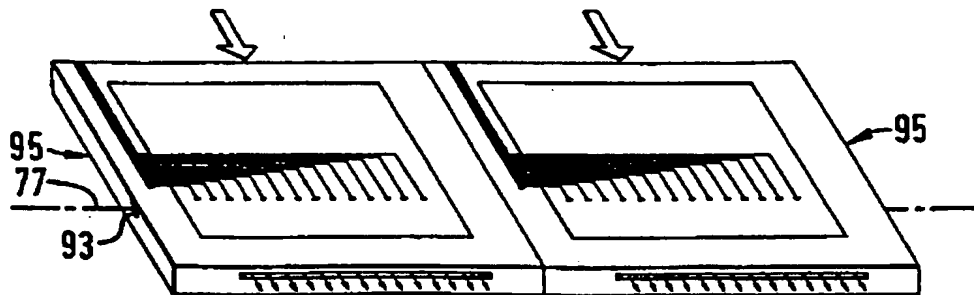
【図25】



【図26】

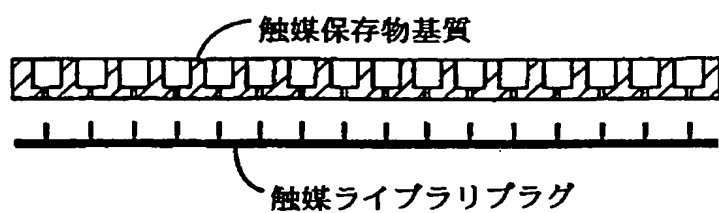


【図27】

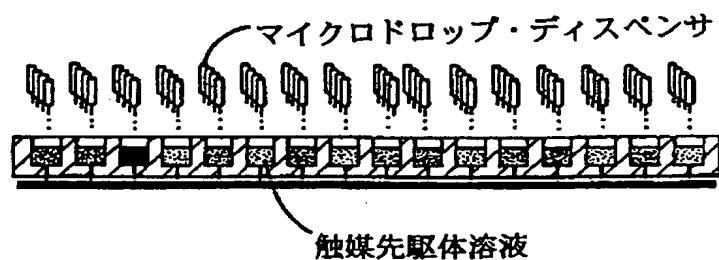


【図28】

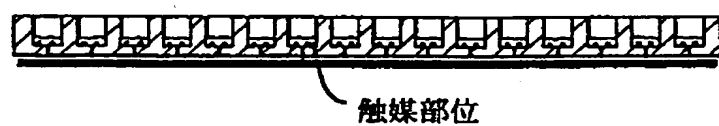
## STEP 1 - ライブラリ基質作成



## STEP 2 - 先駆体溶液付着



## STEP 3 - 乾燥および焼成



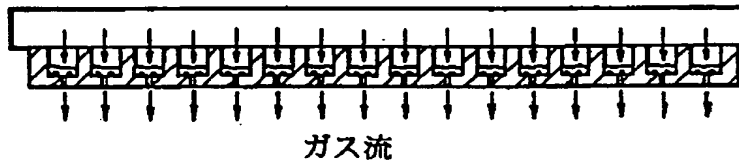


【図29】

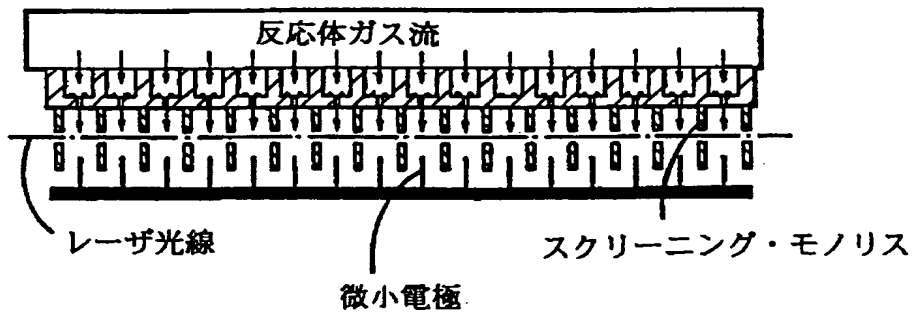
## STEP 4 - ライブラリプラグの除去



## STEP 5 - 活性化



## STEP 6 - スクリーニング



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		In national Application No. PCT/GB 98/03023
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G01N31/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 32208 A (TECHNOLOGY LICENSING CO L L C ;WILLSON RICHARD COALE III (US)) 4 September 1997 see page 2, line 14 - page 3, line 9 see page 5, line 17 - line 24	1,6,13
Y	VENKITACHALAN T V ET AL: "RESONANCE-ENHANCED MULTIPLE-PHOTON IONISATION SPECTROSCOPY OF EXCITED SULPHUR ATOMS" APPLIED PHYSICS B. PHOTOPHYSICS AND CHEMISTRY, vol. B52, no. 2, 1 February 1991, pages 102-107, XP000179924 see abstract	1,6,13
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 January 1999		Date of mailing of the international search report 13/01/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Duchateillier, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/GB 98/03023

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 099 923 A (MILBERGER ERNEST C) 11 July 1978 see abstract	1
A	US 5 122 752 A (KOGA MASATAKA ET AL) 16 June 1992 see abstract	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int. Serial Application No.

PCT/GB 98/03023

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9732208 A	04-09-1997	AU 1967997 A EP 0883806 A	16-09-1997 16-12-1998
US 4099923 A	11-07-1978	NONE	
US 5122752 A	16-06-1992	JP 2769205 B JP 3102242 A	25-06-1998 26-04-1991

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 09/087,417

(32)優先日 平成10年5月29日(1998.5.29)

(33)優先権主張国 米国(US)

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(71)出願人 レーザー キャタリスト システムズ インコーポレイテッド

LASER CATALYST SYSTEMS INCORPORATED

アメリカ合衆国、カリフォルニア 90024、ロス アンジェルス、ボックス 24314、ウィルシャー ブールバード 11000

(72)発明者 アトキンズ、マーティン、フィリップ  
イギリス国、ティーダブリュー15 2キューユー、ミドルセックス、アシュフォード、チョーサー ロード 29

(72)発明者 センカン、セリム、メメット  
アメリカ合衆国、カリフォルニア 90024、ロス アンジェルス、ワーナー アベニュー 1269